

Vergleich von Emissionsprüfkammern: Untersuchungen unter dynamischen Bedingungen

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften

(Dr.rer.nat.)

genehmigte

Dissertation

von Erik Uhde
aus Wilhelmshaven

1. Referent : Prof. Dr. R. Marutzky
2. Referent : Prof. Dr. H.K. Cammenga
eingereicht am : 25.05.1998
mündliche Prüfung am : 15.10.1998
Druckjahr 1998

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

Uhde, E., Borgschulte, A., Salthammer, T.: *Characterization of the Field and Laboratory Emission Cell – FLEC: Flow Field and Air Velocities*.
Atmospheric Environment **32** No. 4, 773 - 781

Tagungsbeiträge

Uhde, E., Borgschulte, A., Salthammer, T.: *Characterization of the Field and Laboratory Emission Cell – FLEC: Impact of Air Velocities on VOC Emission Rates*.
Healthy Buildings/IAQ '97, 27.09. – 02.10.1997 in Woods, J.E., Grimsrud, O.T. and Boschi, N. (Eds.) 1997, Healthy Buildings/IAQ '97, Washington D.C., Vol.3, 503–508.

Diese Arbeit wurde mit dem Textsatzsystem T_EX erstellt.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 1995 bis Januar 1998 im Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI), Fraunhofer Institut für Holzforschung unter der Anleitung von Prof. Dr. R. Marutzky, dem ich herzlich für die Themenstellung und die hervorragenden Arbeitsbedingungen danken möchte.

Bei Herrn Prof. Dr. H. K. Cammenga möchte ich mich für die Übernahme des Koreferats der Arbeit bedanken.

Meinem Betreuer Dr. T. Salthammer danke ich für die ständige Diskussionsbereitschaft und sein Interesse am Fortschritt der Arbeit.

Herr A. Borgschulte hat als wissenschaftliche Hilfskraft am WKI ganz wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen, neben vielen Probenahmen hat er sich besonders bei den Luftgeschwindigkeitsmessungen in der FLEC hervorgetan.

Herrn Dipl.-Chem. R. Meininghaus möchte ich für viele praktische Tips und einen regen Erfahrungsaustausch danken.

Herrn F. Fuhrmann danke ich für seine Hilfsbereitschaft und seine Unterstützung bei Schwierigkeiten im Betrieb des gaschromatographischen Labors.

Den Mitarbeitern des WKI danke ich für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima.

Frau Dr. M. Schäfer danke ich für das wiederholte kritische Korrekturlesen in der letzten Phase der Arbeit.

Für die moralische und finanzielle Unterstützung beim Studium und bei dieser Arbeit danke ich meinen Eltern, meinen Großeltern und meinem Bruder.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
1.1	Aufgabenstellung	2
2	Grundlagen	4
2.1	Entstehung von Innenluftbelastungen	4
2.2	Analytik von Luftverunreinigungen	6
2.3	Verwendung von Emissionsprüfkammern	6
2.4	Typen von Emissionsprüfkammern	8
2.5	Senken in Prüfkammern	9
3	Materialien und Methoden	12
3.1	Chemikalien und Referenzsubstanzen	12
3.1.1	Daten der verwendeten Substanzen	14
3.1.2	Probenmaterialien	16
3.2	Probenahme	16
3.2.1	Probenahmeröhrchen	16
3.2.2	Beladung der Probenahmeröhrchen	16
3.3	Gaschromatographische Methoden	17
3.3.1	Thermodesorption	17
3.3.2	GC-MS-Analytik	18
3.4	Prüfkammern	22
3.4.1	1m ³ -Prüfkammern	22
3.4.2	Kleine Prüfkammern	24
3.4.3	Positionierung der Proben	28
3.5	Verwendete Software	28
3.6	Verwendete Modelle	28
3.7	Verwendete Normierungsverfahren	31

3.8	Kurzer Überblick über die benutzten multivariaten Verfahren	31
3.8.1	Skalierung	32
3.8.2	Hauptkomponentenanalyse	33
3.8.3	Hierarchische Clusteranalyse	34
4	Experimentelle Aufbauten	36
4.1	Zudosierung von Substanzen in Prüfkammern	36
4.1.1	23.5l-Glaskammer	37
4.1.2	1m ³ -Glaskammer	38
4.1.3	1m ³ -Edelstahlkammer	39
4.1.4	Quellenplatte für Messungen mit der FLEC	39
4.1.5	Diffusion in die Probenplatte	40
4.2	Luftgeschwindigkeitsmessungen	41
4.2.1	1m ³ -Kammern und 23.5l-Kammer	41
4.2.2	FLEC-Zelle	41
4.2.3	Luftgeschwindigkeiten an der Probenoberfläche	45
5	Ergebnisse und Diskussion	47
5.1	Die verwendeten Testsubstanzen	47
5.2	Gaschromatographische Methodenentwicklung	48
5.2.1	Trennung der Halogenaromatenmischung	48
5.2.2	Trennung der VOC-Mischung	50
5.3	Validierung der eingesetzten Methoden	50
5.3.1	Probenahmeverfahren	50
5.3.2	Bestimmungsgrenzen der eingesetzten Verfahren	52
5.3.3	Durchbruchversuche	54
5.3.4	Zudosierung von Substanzen	54
5.3.5	Reproduzierbarkeit der Experimente	58
5.4	Luftgeschwindigkeiten in den untersuchten Kammern	61
5.4.1	1m ³ -Glaskammer	61
5.4.2	1m ³ -Edelstahlkammer	62
5.4.3	23.5l-Glaskammer	68
5.4.4	FLEC-Emissionszelle	69
5.4.5	Luftgeschwindigkeiten an der Probenoberfläche	75
5.5	Ergebnisse der dynamischen Kammeruntersuchungen	78

5.5.1	Vergleich der Kammertypen	79
5.5.2	Sink-Effekte in leeren Kammern	88
5.5.3	Dynamische Experimente mit Senke	92
5.5.4	Bewertung der dynamischen Experimente mit und ohne Senke . .	95
5.5.5	Statistische Analyse der Kammerexperimente mit Senke	98
5.5.6	Wiederfindung von Substanzen über komplette Experimente . . .	103
5.6	Einfluß einiger Parameter auf die Ergebnisse von Kammeruntersuchungen	106
5.6.1	Einfluß des Kammermaterials	106
5.6.2	Einfluß der Feuchtigkeit	108
5.6.3	Einfluß der Temperatur	112
5.7	Betrachtungen zum Eindringen in die Senke	114
5.7.1	Beladung der Senke	115
5.7.2	Diffusion durch die Baustoffplatte	118
6	Zusammenfassung	123
Anhang		134
	Normierte Abklingkurven der Experimente mit Senke und der VOC-Mischung	134
	Abklingkurven der Kammerexperimente mit Halogenaromaten	136

Kapitel 1

Einführung

Seit ungefähr 20 Jahren findet die Innenluftproblematik in hohem Maße öffentliches Interesse. Angefangen mit Formaldehyd wurden immer mehr Substanzen in der Raumluft nachgewiesen und mit Beschwerden der Bewohner in Verbindung gebracht. In letzter Zeit haben dabei die flüchtigen organischen Verbindungen (VOC – Volatile Organic Compounds) eine besondere Aufmerksamkeit erlangt: Sie werden als Lösemittel oder Hilfsstoffe bei der Herstellung von Farben, Lacken, Beschichtungen, Möbeln, anderen Einrichtungsgegenständen sowie Boden- und Wandbelägen eingesetzt und bleiben oft in gewissen Konzentrationen im Produkt zurück. Im Wohnraum des Kunden werden diese Substanzen dann nach und nach freigesetzt und können unter Umständen eine Geruchsbelästigung oder, im schlimmsten Fall, sogar eine gesundheitliche Beeinträchtigung des Verbrauchers bewirken.

Da einige der oben genannten Materialien (beispielsweise die Bodenbeläge) in Innenräumen große Flächenanteile haben können, kann die verstärkte Emission von VOC aus diesen Stoffen zusammen mit einer unzureichenden Frischluftzufuhr zu Unwohlsein und auch zu Gesundheitsschäden der Bewohner führen. Bauliche und herstellungsbedingte Maßnahmen zur Verringerung der Konzentrationen einzelner Substanzen bewirkten eine ständige Veränderung des Spektrums der in Innenräumen gefundenen Substanzklassen. Während vor wenigen Jahren noch die klassischen Lösemittelsubstanzen einen Großteil der identifizierbaren Verbindungen ausmachten, werden heute verstärkt Verbindungen geringerer Flüchtigkeit wie Glycole, Carbonsäureester, Alkohole und Aldehyde gefunden. Die Geruchsschwelle ist bei einigen dieser Stoffe, insbesondere bei den Aldehyden, sehr klein, zudem sind die Langzeitwirkungen derartiger Stoffe auf Menschen oft nur unzureichend erforscht. Die analytische Erfassung der Substanzen ist schwieriger, nicht zuletzt wegen der geringen Konzentrationen in der Innenluft. Der im Vergleich zu klassischen Lösemittelkomponenten höhere Siedepunkt und die hohe Polarität der Ver-

bindungen erhöht ihre Neigung zur Adsorption an Oberflächen und Geweben, so daß neben den veränderten Aufnahmewegen in den Organismus auch das unterschiedliche Konzentrations-Zeit-Verhalten in der Innenraumluft bei der Bewertung zu berücksichtigen ist.

Da sich eine geringe VOC-Abgabe zunehmend als Qualitätskriterium eines Produkts durchsetzt, sind verlässliche Methoden zur routinemäßigen Prüfung der VOC-Emission sowohl von Verbraucher- als auch von Herstellerseite erwünscht. Derartige Messungen werden in Emissionsprüfkammern vorgenommen, in denen unter kontrollierbaren Bedingungen eine Innenraumsituation mit dem Prüfkörper simuliert werden kann.

Die Entwicklung in diesem Bereich der Umweltanalytik führte zu einer großen Zahl unterschiedlicher Prüfkammertypen und Meßverfahren, die oftmals auf spezielle Untersuchungen ausgerichtet waren.

1.1 Aufgabenstellung

Üblicherweise werden VOC-Emissionsuntersuchungen unter *dynamischen* Bedingungen durchgeführt, also unter kontinuierlichem, definierten Austausch der Kammerluft. Die Validierung von Emissionsprüfkammern hingegen wird oft nur unter statischen Bedingungen vorgenommen. Im Rahmen dieser Arbeit sollte daher die prinzipielle Vergleichbarkeit unterschiedlicher Emissionsprüfkammern unter dynamischen Bedingungen untersucht werden. Dabei sollte weniger die Eignung der Kammern für spezielle Proben im Vordergrund stehen, sondern die Untersuchung derjenigen Parameter, die Emissionsprüfungen im allgemeinen beeinflussen können. Temperatur und Feuchte sind mit den gebräuchlichen Emissionsprüfkammern in ausreichendem Maße kontrollierbar, über die Auswirkungen dieser Parameter auf die Emission von VOC liegen auch bereits Daten vor. Demgegenüber gehören die Luftgeschwindigkeiten und die Strömungsverläufe, die Wiederfindungsraten unter dynamischen Bedingungen, die Verzögerung eines Konzentrationsanstiegs oder -abfalls sowie der Einfluß von Senken zu den Parametern, deren Einfluß auf die Emissionsraten noch weitgehend unerforscht ist. Zunächst sollten die Luftgeschwindigkeiten und Strömungsverläufe in den vier zur Verfügung stehenden unterschiedlichen Prüfkammern charakterisiert werden.

Der erste Schritt bei der Durchführung der dynamischen Wiederfindungsexperimente war die Auswahl geeigneter Testsubstanzen und die Entwicklung einer passenden Analyse-methode, um die Substanzen in den innenraumtypischen Konzentrationen bestimmen zu

können. Weiterhin mußte ein Verfahren zur kontinuierlichen Aufgabe relativ kleiner Substanzkonzentrationen in die Kammern ausgewählt und für die zur Verfügung stehenden Prüfkammern einsetzbar gemacht werden. Anschließend war der Einfluß der einzelnen Kammern mit und ohne Probe auf einen von außen vorgegebenen Konzentrationsverlauf zu ermitteln. Dabei sollte auch der Einfluß von Parametern wie Temperatur oder Feuchte auf das dynamische Verhalten studiert werden.

Schließlich sollte mit den zeitaufgelösten Untersuchungen in den einzelnen Kammern überprüft werden, inwieweit der Senkeneffekt des Kammermaterials oder einer Modellsenke von einzelnen Stoffeigenschaften der ausgewählter Testsubstanzen beeinflußt wird.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Entstehung von Innenluftbelastungen

Der wesentliche Grund für die Anreicherung von flüchtigen organischen Verbindungen in der Raumluft ist der oft sehr geringe *Luftwechsel* (die Anzahl der pro Stunde erfolgten Luftaustauschvorgänge) (KROOSS ET AL., 1997). Auch die durch die Ölkrise gestiegene Bereitschaft zur Wärmedämmung von Gebäuden (MAGE AND GAMMAGE, 1985) hat dazu beigetragen, daß die wohnhygienisch vernünftige Luftwechselzahl von 0.8 h^{-1} (WEGNER AND SCHLÜTER, 1982) oft deutlich unterschritten wird. Da gerade in Wohnräumen die *Beladung*, das in m^2/m^3 ausgedrückte Verhältnis der (möglicherweise emittierenden) Oberflächen von Möbeln, Wand- oder Bodenbelägen zum Volumen des Raumes, sehr hoch ist, kann es in Verbindung mit den geringen Luftaustauschraten zu einer unerwünschten Anreicherung von organischen Substanzen in der Luft kommen (CAVALLO ET AL., 1993).

So ist es zu erklären, daß die Luft in Innenräumen im Vergleich zur Außenluft höhere Konzentrationen unerwünschter Substanzen enthält. Berücksichtigt man dazu die Tatsache, daß ein Mitteleuropäer durchschnittliche mehr als 20 Stunden pro Tag in Innenräumen verbringt (MOSCHANDREAS, 1981; PLUSCHKE, 1996), so wird verständlich, daß auch Substanzkonzentrationen im Spurenbereich wegen der langen Einwirkzeit zu gesundheitlichen Beeinträchtigungen führen können.

Quellen von Luftverunreinigungen

Neben den durch die Bewohner selbst verursachten Luftverunreinigungen wie CO_2 gibt es eine Vielzahl von Quellen organischer Verbindungen in Innenräumen:

Boden- und Wandbeläge : zu ihrer Herstellung wird eine Vielzahl von Chemi-

kalien eingesetzt, von denen einige in Restmengen im Produkt enthalten sein können. Bei Schaummaterialien ist zudem mit der Emission des Treibmittels zu rechnen. Die Emissionen aus Tapeten sind bei SALTHAMMER ET AL. (1993) und BORTOLI ET AL. (1993) beschrieben. Bei SOLLINGER (1992), CHRISTIANSSON ET AL. (1993), LEVSEN AND SOLLINGER (1993) und JENSEN ET AL. (1995) finden sich Studien zu Bodenbelägen.

- Farben und Lacke : enthalten neben dem Bindemittel- und Pigmentanteil Hilfsstoffe und eine Lösemittelkomponente. Bei wasserbasierten Systemen werden größere Mengen Lösungsvermittler (Glycole, Glycolether u.ä.) verwendet, die im Gegensatz zu den organischen Lösemitteln relativ langsam ausgasen (CLAUSEN, 1993; WENSING, 1996).
- Baustoffe : wirken häufig als Senken und verlängern als solche die Emissionsdauer. Bei Verwendung von Holzwerkstoffen ist die Emission von Formaldehyd möglich (MØLHAVE, 1982; TIRKKONEN ET AL., 1993).
- Einrichtungsgegenstände : können Bestandteile des Konstruktionsmaterials (Bindemittel aus Holzwerkstoffen, Restmonomere aus Kunststoffen) ausgasen, oftmals sind aber auch die Oberflächenveredelungen (Beschichtungen, Wachse, Lacke) Quellen von Emissionen (SALTHAMMER, 1997; SCHEITHAUER AND AEHLIG, 1996).
- Haushalts- und Reinigungsmittel: enthalten meist eine Reihe von Lösemittelkomponenten und Duftstoffen (KNÖPPEL AND SCHAUENBURG, 1989; WOLKOFF ET AL., 1993a).

Die sich verändernden Produktionsbedingungen brachten es mit sich, daß Baumaterialien und Einrichtungsgegenstände immer schneller von der Produktionsstätte in den Wohnraum des Kunden gelangen. Die unmittelbar nach der Produktion einsetzende

Emission von Lösemittelbestandteilen und Hilfsstoffen, die früher im Lager schon relativ stark abklingen konnte, wird heutzutage durch sofortige Verpackung in verhältnismäßig gasdichte Folien unterbunden.

2.2 Analytik von Luftverunreinigungen

Da die Konzentrationen von organischen Verunreinigungen in der Innenluft normalerweise klein sind (Mikrogramm pro Kubikmeter Luft), sind direktanzeigende Meßgeräte für die meisten Anwendungen zu unempfindlich. Mit Photoakustikdetektoren oder Flammenionisationsdetektoren können Substanzen oft nur im Bereich einiger 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nachgewiesen werden, zudem ist die Beurteilung der dabei erhaltenen Summenwerte aufgrund der unterschiedlichen Responsefaktoren einzelner Substanzen schwierig. Daher werden die Analyten üblicherweise während der Probenahme auf einem festen Adsorbens oder in einer Lösung angereichert (diskontinuierliche Probenahme). Die Probenahmевolumina reichen von einem Liter (VOC-Analytik) bis hin zu 10 bis 20 m^3 bei der Pestizidanalytik (HORN AND MARUTZKY, 1993; PETROWITZ, 1986), entsprechend können Nachweisgrenzen von wenigen Nanogramm pro Kubikmeter erreicht werden.

Abgesehen von Formaldehyd-Messungen ist die Adsorption an porösen Festkörpern oder Schäumen inzwischen die bevorzugte Methode. Für besonders leichtflüchtige Komponenten können Aktivkohle und modifizierte Ruße bzw. Molekularsiebe auf Kohlenstoffbasis verwendet werden, die Anreicherung von mäßig flüchtigen polaren Substanzen kann auf porösen Polymeren wie XAD oder Chromosorb, die von schwerflüchtigen Pestiziden auf Polyurethanschaum erfolgen. Die für VOC-Untersuchungen üblicherweise verwendeten Adsorbentien sind TENAX TA, ein 2,6-Diphenyl-*p*-phenylenoxid-Polymer mit einer Temperaturstabilität bis 375 °C, und Carbotrap, ein graphitisierter Ruß mit großer Temperaturstabilität (TIRKKONEN ET AL., 1995). Beide Adsorbentien haben Oberflächen im Bereich 20 – 40 m^2g^{-1} und mäßige Oberflächenaktivitäten, so daß adsorbierte Substanzen über eine Thermodesorption freigesetzt und mit dem gewünschten Splitverhältnis in das zur Analyse benutzte GC/FID- oder GC/MS-System überführt werden können.

2.3 Verwendung von Emissionsprüfkammern

Zur Beurteilung der Emissionseigenschaften eines Gegenstandes ist die Bestimmung der von ihm freigesetzten Substanzmengen unter definierten, dem Einsatzort (hier der In-

nenraum) möglichst ähnlichen Bedingungen notwendig. Diese Innenraumsimulation wird mit Emissionsprüfkammern durchgeführt, in denen wesentliche klimatische Parameter eines Innenraums (Temperatur, Luftfeuchte, Luftwechselrate) eingestellt werden können (SALTHAMMER AND MARUTZKY, 1995). Die Entwicklung der Emissionsprüfkammern begann mit der Messung von Formaldehydemissionen aus Bau- und Innenraummaterialien. Mit dem Nachweis von immer mehr flüchtigen Komponenten in der Raumluft wurden die Konstruktion dieser Geräte zur Erfassung eben dieser Substanzen modifiziert. Mit den heute in Gebrauch befindlichen Kammern können VOC-Emissionen aus einer großen Zahl von Baumaterialien, Möbeln, Innenraummaterialien sowie Farben und Beschichtungen erfaßt werden (SCHRIEVER AND MARUTZKY, 1991).

Anders als in realen Innenräumen, wo vielfältige, unkontrollierbare Einflüsse (Jahreszeit, Außentemperatur, Witterung, Temperaturgradienten) eine reproduzierbare Prüfung von Innenraummaterialien unmöglich machen, ist in Emissionsprüfkammern die Vermeidung derartiger Einflüsse möglich.

Temperatur, Feuchte und Luftwechsel sind besonders einflußreiche Parameter für die Emission von flüchtigen organischen Verbindungen. Sie können mit den heutigen Emissionsprüfkammern in weitem Bereich eingestellt und konstant gehalten werden. Eine Simulation eines Innenraums mit seiner Vielzahl sich gegenseitig beeinflussender Emissionsquellen und Senken (siehe Abschnitt 2.5) ist hingegen mit einer Prüfkammer kaum möglich. Da in Kammern oftmals nur die Emissions- und Senkeneigenschaften *einzelner* Materialien bestimmt werden, können die Konzentrationsverläufe, die in Räumen unter dem Einfluß verschiedener Emissionsquellen (Möbel, Wandfarben, Teppichböden) und verschieden starker Senken (Dämmplatten, Teppichböden) erhalten werden, nur unzureichend vorhergesagt werden.

Wird das Verhältnis von der Beladung zur Luftwechselrate möglichst konstant gehalten, so sind die durch Messungen in Emissionsprüfkammern erhaltenen Ergebnisse in gewissen Grenzen auf größere Volumina skalierbar (SOLLINGER, 1992). Auch Aussagen über das Emissionsverhalten des Prüfkörpers in realen Innenräumen können so gemacht werden. Dabei ist eine Bestimmung des aus der Probe emittierten Substanzspektrums gut möglich, wohingegen die Vorhersage der in normal eingerichteten Innenräumen auftretenden Konzentrationsverhältnisse aus Kammerdaten nach wie vor schwierig ist.

2.4 Typen von Emissionsprüfkammern

Die Vielzahl existierender Prüfkammertypen läßt sich in zwei Gruppen aufteilen:

- **Durchmischte Kammern**

Diese Kammern arbeiten nach dem Prinzip des Rührkesselreaktors: Es gibt einen Einlaß, durch den die Kammer mit gereinigter Frischluft versorgt wird, einen Auslaß, durch den die Kammerluft den Prüfraum verläßt und einen Rührer oder Lüfter im Prüfraum, der im günstigsten Falle für eine vollständige Durchmischung der Kammerluft sorgt. Die Probenahme erfolgt entweder am Kammerausgang oder direkt aus dem Prüfraum.

Die Volumina ideal durchmischter Emissionsprüfkammern variieren von wenigen Litern bis zu einigen Kubikmetern (GUNNARSEN ET AL., 1993). Die verwendeten Konstruktionsmaterialien sind abhängig vom Einsatzzweck; während für Formaldehyd und andere Gase, die geringe Wechselwirkungen mit Oberflächen zeigen, verschiedene Materialien mit ausreichender Gasdichtigkeit eingesetzt werden können, sind bei der VOC-Analytik Glas und Edelstahl die bevorzugten Kammermaterialien (MEYER, 1995; SOLLINGER ET AL., 1992). Kunststoffe scheiden hierfür wegen der Eigenemission von flüchtigen Verbindungen (Blindwerte) aus.

- **Emissionsmeßzellen**

Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Kammern kommt es bei den Emissionsmeßzellen zu keiner Rückvermischung der Kammerluft mit der einströmenden Frischluft. Die kleinvolumige Kammer wird auf die Probe aufgesetzt und die gereinigte Zuluft definiert über die Probenoberfläche zum Kammerausgang geführt (ZHANG AND HAGHIGHAT, 1995; WOLKOFF ET AL., 1991, 1993b; GUSTAFSSON AND JONSSON, 1991). Die Probenoberfläche wird dabei integraler Bestandteil der Kammer, so daß zwischen Probe und Zelle eine Dichtung eingesetzt werden muß, um das System von der Umgebung abzutrennen.

Die FLEC-Zelle beispielsweise hat ein geringes Volumen (35 cm^3) und wird mit relativ hoher Beladung betrieben, so daß zur Gewährleistung ausreichender analytischer Empfindlichkeit große Luftwechselzahlen eingestellt werden können (siehe auch Abschnitt 3.4.2, S. 26).

Die Meßergebnisse von Emissionsmeßzellen und ideal durchmischten Kammern sind bei schnellen Prozessen nur eingeschränkt miteinander vergleichbar. Bei der Beobachtung

des langsamen Abnehmens der Emissionen eines Probenkörpers können dennoch ähnliche Ergebnisse mit beiden Kammertypen erzielt werden (WOLKOFF ET AL., 1991).

2.5 Senken in Prüfkammern

Der Begriff Senke umschreibt die Eigenschaft einer Prüfkammer, auf eine Änderung der Konzentration einer Substanz nicht mit der für ideale Rührkessel zu erwartenden Anstiegs- oder Abklingfunktion zu reagieren, sondern eine zusätzliche Verzögerung auf das Eingangssignal zu bewirken (SOLLINGER AND LEVSEN, 1993). Dieses Verhalten hat seinen Ursprung entweder in einem im System vorhandenen Material, das über adsorptive Prozesse Substanzen aufnehmen oder verzögert abgeben kann, oder aber in einer Zone ungenügender Durchmischung, in die Substanzen auf diffusivem Weg gelangen müssen (Totzone). Beide Möglichkeiten bewirken eine Verzögerung sowohl des Anstiegs als auch des Abklingens von Stoffkonzentrationen in der Kammer.

Dabei sind kammereigene Senken von den Senken des eigentlichen Probenmaterials zu unterscheiden: Die der Prüfkammer eigenen Sinkeffekte, oft von Konstruktionsmaterialien wie Dichtungen, Schläuchen, Lüftern oder Rührern und dem Kammermaterial selbst hervorgerufen, beeinflussen jede Messung in der Kammer. Sie können, je nach Stärke, dazu führen, daß bestimmte Prüfkammertypen nur für die Untersuchung bestimmter Substanzen verwendet werden können. So sind die zum Bau von reinen Formaldehyd-Prüfkammern verwendeten Kunststoffe für VOC zum Teil sehr starke Senken. Die Untersuchung von VOC-Emissionen in einer solchen Kammer würde zwangsläufig zu Ungenauigkeiten führen. Da verschiedene Substanzen unterschiedlich lange mit einer Senke wechselwirken, können Kammermaterialien, für die mit leichtflüchtigen Lösemittelsubstanzen kein Sinkeffekt meßbar ist, für andere, weniger flüchtige Substanzen wie die langkettigen Glycolether oder Derivate des Phenols bereits eine *irreversible* Senke darstellen. Diese Substanzen werden an den Kammerwänden adsorbiert oder diffundieren in Dichtungsmaterialien, von wo sie erst nach langer Zeit oder durch Erhöhung der Temperatur wieder freigesetzt werden.

Die eigentliche Emissionsprüfung wird durch Senken beeinträchtigt, da die gefundene Kammerkonzentration nicht die wirklich von dem Material emittierte Menge widerspiegelt. Zudem kommt es für nachfolgende Experimente zu Bildung eines erhöhten *Kammerblindwertes* durch langsame Freisetzung der in den Senken gesammelten Substanzen, wenn diese nicht nach jedem Experiment durch geeignete Maßnahmen (Ausheizen) wie-

der entfernt werden.

Während man die kammereigenen Senken durch geeignete Konstruktionsmaterialien auf ein Minimum reduzieren kann, ist die Beeinflussung des probeneigenen Sinkeffekts nicht möglich. Viele der Emissionsprüfung unterzogene Materialien sind nämlich für die von ihnen emittierten Substanzen auch gleichzeitig gute Senken. Gerade bei porösen Baustoffen mit großer Oberfläche oder bei Schäumen muß damit gerechnet werden, daß der materialeigene Sinkeffekt zu einer deutlichen Verzögerung der Substanzabgabe führt (ANONYMOUS, 1988). Die Abbildung 2.1 zeigt ein Experiment, bei dem eine Testsubstanz drei Tage lang kontinuierlich in die Prüfkammer gegeben wurde. Der Anstieg der Kammerkonzentration und das Abklingen nach Beendigung der Zugabe bei einem Luftwechsel von 1 h^{-1} wurde durch Probenahme auf Tenax gemessen. Das Experiment wurde dann mit einer Baustoffplatte in der Kammer wiederholt.

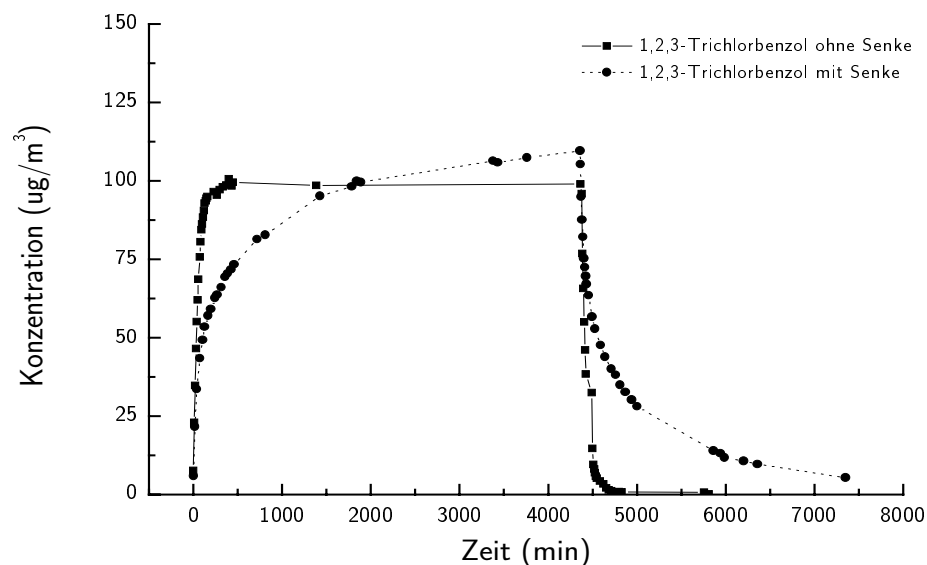


Abbildung 2.1: Verlauf der Kammerkonzentration während eines Experimentes mit und ohne Senke.

Dabei zeigt sich, daß sowohl der Anstieg als auch das Abklingen der Konzentration der Testsubstanz deutlich verzögert wird. Während bei der leeren Kammer die 1,2,3-TCB-Konzentration bereits 300 Minuten nach Beendigung der Zugabe fast auf null gesunken war, dauerte dieser Vorgang mit der Senke in der Kammer über drei Tage. Der Sinkeffekt des Probenmaterials bewirkt also, daß die gemessene Emissionsrate kleiner als die wirk-

liche ist, da emittierte Substanzen zunächst in der Senke sorbiert werden. Gleichzeitig verlängert sich die gemessene Dauer des Emissionsvorgangs, denn auch nach Beendigung der eigentlichen Emission werden noch Substanzen aus der Senke freigesetzt und führen zu einer langsamer sinkenden Kammerkonzentration.

Kapitel 3

Materialien und Methoden

3.1 Chemikalien und Referenzsubstanzen

Die verwendeten Standardsubstanzen sind in Tabelle 3.1 und 3.2 aufgeführt. Sie wurden sowohl zur Aufnahme von Massenspektren, zur Bestimmung von Retentionszeiten und zur Kalibrierung der Quantifizierungsmethoden als auch zur Einstellung von Konzentrationen in den Emissionsprüfkammern verwendet.

Tabelle 3.1: Verwendete Standardsubstanzen(VOC-Mischung)

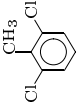
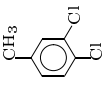



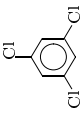
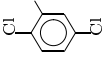


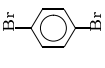
Substanz	Hersteller	Reinheit	CAS-Nummer
Methacrylsäuremethylester	Aldrich, Steinheim	> 98 %	80-62-6
4-Methyl-2-pentanon	Aldrich, Steinheim	> 99 %	108-10-1
Octan	Aldrich, Steinheim	> 99 %	111-65-9
n-Butylacetat	Fluka, Buchs	> 98 %	123-86-4
n-Hexanol	Fluka, Buchs	> 97 %	111-27-3
2-Butoxyethanol	Fluka, Buchs	97 %	111-76-2
Nonan	Aldrich, Steinheim	98 %	111-84-2
Decan	Aldrich, Steinheim	99 %	124-18-5
Undecan	Aldrich, Steinheim	99 %	112-21-4
Tridecan	Aldrich, Steinheim	~ 98 %	629-50-5
4-Phenylcyclohexen	Aldrich, Steinheim	~ 99 %	591-17-3

Tabelle 3.2: Verwendete Standardsubstanzen(Halogenaromaten–Mischung)

Substanz	Hersteller	Reinheit	CAS-Nummer
1,2-Dichlorbenzol	Fluka, Buchs	> 99 %	95-50-1
1,3-Dichlorbenzol	Fluka, Buchs	> 99 %	541-73-1
1,4-Dichlorbenzol	E.Merck, Darmstadt	> 99 %	106-46-7
1,2-Dibrombenzol	Fluka, Buchs	> 97 %	583-53-9
1,3-Dibrombenzol	Fluka, Buchs	> 97 %	108-36-1
1,4-Dibrombenzol	Fluka, Buchs	98 %	106-37-6
1,2,3-Trichlorbenzol	Aldrich, Steinheim	99 %	87-61-6
1,2,4-Trichlorbenzol	Aldrich, Steinheim	99 %	120-82-1
1,3,5-Trichlorbenzol	Aldrich, Steinheim	99 %	108-70-3
2-Bromtoluol	Fluka, Buchs	~ 98 %	95-46-5
3-Bromtoluol	Fluka, Buchs	~ 99 %	591-17-3
4-Bromtoluol	Fluka, Buchs	> 99 %	106-38-7
2,4-Dichlortoluol	E.Merck, Darmstadt	> 98 %	95-73-8
2,6-Dichlortoluol	Fluka, Buchs	> 98 %	118-69-4
3,4-Dichlortoluol	Fluka, Buchs	> 98 %	95-75-0
1-Brom-2-chlorbenzol	Fluka, Buchs	> 99 %	694-80-4
1-Brom-3-chlorbenzol	Fluka, Buchs	~ 97 %	108-37-2
1-Brom-4-chlorbenzol	E.Merck, Darmstadt	> 98 %	106-39-8
α -Chlor-o-xylol	Fluka, Buchs	~ 97 %	552-45-4
Iodbenzol	Fluka, Buchs	> 99 %	591-50-4

3.1.1 Daten der verwendeten Substanzen

Substanz	1,2-Dichlorbenzol 1,3-Dichlorbenzol 1,4-Dichlorbenzol 2-Bromtoluol 3-Bromtoluol 4-Bromtoluol 1-Brom-2-Chlorbenzol 1-Brom-3-Chlorbenzol 1-Brom-4-Chlorbenzol 2,4-Dichlortoluol									
	CAS: 12-324-16	CAS: 12-324-16	CAS: 12-324-16	CAS: 95-46-5	CAS: 591-17-3	CAS: 106-38-7	CAS: 694-80-4	CAS: 108-37-2	CAS: 106-39-8	CAS: 95-73-8
Siedepunkt (°C) ^{1,2,4}	180	173	174	181,5	183,7	184	204	196	196	201
Schmelzpunkt (°C) ^{1,2,4}	-16,7	-24,8	52,7	-27	-39,8	28,5	-12,3	-21,5	68	-13,5
Molmasse (g/mol)	147	147	147	171,04	171,04	171,04	191,5	191,5	191,5	161,03
Dichte (g/cm ³) ^{1,2,4}	1,306	1,288	1,2475	1,423	1,4099	1,3959	1,638	1,63	1,576	1,247
n _D (20 °C) ^{1,2,4,7}	1,5501	1,5459	1,5285	1,5562	1,551	1,547	1,582	1,576	1,5531	1,5511
Dampfdruck _(100°C) (Pa) ^{1,2,4,7}	8,39	10,9	10,4	8,32	6,79	7,41	–	–	3,46	4,61
log K _{ow} ^{3,4,6}	3,43	3,53	3,44	3,43	3,41	3,42	3,53	3,7	3,53	4,24
Dielektrizitätskonstante ¹	10,12	5,02	2,44	4,64	5,56	5,5	–	–	–	5,68
ΔH _f (kJ/mol) ^{1,2}	12,929	12,639	17,153	–	–	14,928	–	–	–	–
Dipolmoment (Debye) ⁸	3,43	2,01	0	1,83	1,99	2,07	3,31	1,96	0,12	2,21
Fläche (Å ²) ⁸	134	133	141	140	137	146	138	140	149	159
Molekülvolumen (Å ³) ⁹	91,6	91,6	91,6	117,0	117,0	117,0	114,1	114,1	114,1	126,8

Substanz										
	CAS: 118-69-4	CAS: 95-75-0	CAS: 591-50-4	CAS: 552-45-4	CAS: 87-61-6	CAS: 108-70-3	CAS: 120-82-1	CAS: 583-53-9	CAS: 108-36-1	CAS: 106-37-6
Siedepunkt (°C) ^{1,2,4}	208,9	198	188,4	199	218,5	213	208,4	225,9	218,6	218,6
Schmelzpunkt (°C) ^{1,2,4}	-15,2	25,8	-31,3	2	53,5	16,9	65	7,1	-7	87,3
Molmasse (g/mol)	161,03	161,03	204,01	140,61	181,5	181,5	181,5	235,9	235,9	235,9
Dichte (g/cm ³) ^{1,2,4}	1,2564	1,2686	1,8308	1,063	1,4533	1,4592	-	1,9843	1,9523	2,261
n _D (20 °C) ^{1,2,4,7}	1,547	1,551	1,62	1,541	1,557	1,5707	-	1,6155	1,6083	1,5742
Dampfdruck _(100°C) (Pa) ^{1,2,4,7}	3,11	-	-	-	-	3,21	3,49	-	-	-
log K _{ow} ^{3,4,6}	3,38	3,99	3,25	3,34	4,05	4,02	4,19	3,64	3,75	3,79
Dielektrizitätskonstante ¹	9,39	3,36	4,59	-	-	-	-	7,86	4,81	2,57
ΔH _f (kJ/mol) ^{1,2}	-	-	9,756	-	20,498	-	18,198	12,614	13,206	20,284
Dipolmoment (Debye) ⁸	3,57	1,54	1,83	1,89	3,88	0	1,96	3,21	1,9	0
Fläche (Å ²) ⁸	163	155	140	170	156	157	161	146	145	147
Molekylvolumen (Å ³) ⁹	126,8	126,8	107,9	129,3	123,9	123,9	123,9	118,8	118,8	118,8

Die Daten in den Tabellen sind CRC (1988) ⁽¹⁾, DANNENFELSER ET AL. (1991) ⁽²⁾, SCHWARZENBACH ET AL. (1993) ⁽³⁾, SCHWARZENBACH ET AL. (1997) ⁽⁴⁾, ANONYMOUS (1997a)⁽⁵⁾, ANONYMOUS (1997b)⁽⁶⁾ und ANONYMOUS (1997c) ⁽⁷⁾ entnommen. ⁽⁸⁾ Dipolmomente und Molekülflächen sind mit PCModel 4.0 (Serena Software) berechnet worden. ⁽⁹⁾ Die Molekülvolumina wurden mit einem Inkrementsystem (EDWARD, 1970) berechnet.

3.1.2 Probenmaterialien

Als Probenmaterialien wurden Gipskartonplatten (Fermacell, Fels-Werke GmbH Goslar, 10 mm stark) und 5 mm starke Glasscheiben benutzt. Für die 1m³-Kammern kamen Zuschnitte von 50 cm x 100 cm zur Anwendung, bei der 23.5l-Kammer wurden Zuschnitte von 10.8 cm x 10.8 cm benutzt.

3.2 Probenahme

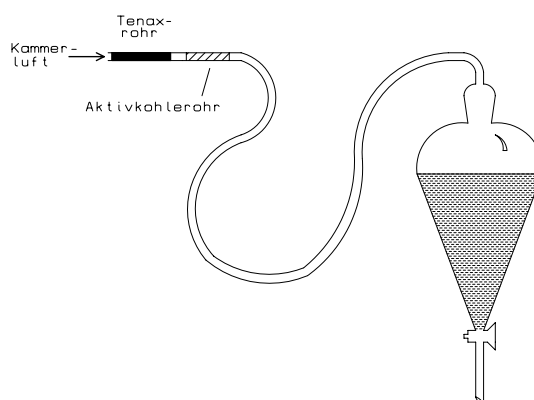
3.2.1 Probenahmeröhrchen

Die VOC-Probenahme wurde mit Stahladsorptionsröhrchen (Perkin Elmer) durchgeführt. Diese Röhrchen bestehen aus einem Edelstahlrohr von 90 mm Länge und 6 mm Durchmesser. Zwischen zwei Edelstahlsieben wird das eigentliche Adsorbens fixiert. Erste Experimente mit diesen Rohren zeigten, daß die Verwendung von TENAX TA 60/80 mesh (Chrompack GmbH, Frankfurt a. M.) den Strömungswiderstand des Röhrchens soweit erhöhte, daß die in Abschnitt 3.2.2 beschriebene Methode zur Probenahme nicht möglich war. Zudem erwies sich die Maschengröße der Siebchen als zu groß für dieses Adsorbens; ständige Verunreinigung der Teflonfilter des ATD 400 (siehe Abschnitt 3.3.1) durch austretendes TENAX war die Folge. Zur Vermeidung dieser Probleme lassen sich die Röhrchen aber auch mit ca. 0.2 g TENAX TA (60/80 mesh) zwischen zwei ca. 5mm starken Schichten TENAX TA (40/60 mesh) packen. Dadurch wird zum einen der Strömungswiderstand herabgesetzt, zum anderen das Austreten des feinen Tenax verhindert.

3.2.2 Beladung der Probenahmeröhrchen

Eine eingewogene Wassermenge von 500 bzw. 1000 ml wurde aus einem Scheidetrichter tropfen gelassen, wobei die nachströmende Luft durch das Probenahmeröhrchen geführt wurde (siehe Abb. 3.1). Dadurch konnte der Volumenfehler gegenüber

dem System Pumpe-Gasuhr erheblich reduziert und die Benutzung erleichtert werden. Der Wasserverlust durch Verdunstung liegt nach 25 Probenahmen deutlich unter 2ml, so daß bei regelmäßigem Ersetzen des Wassers der Volumenfehler 1% nicht überschreitet. Die Methode erwies sich damit der Probenahme mit Pumpe und Gasuhr oder Pumpe, Strömungswiderstand und Zeitmessung überlegen.



Das dem Tenaxrohr vorgeschaltete Aktivkohlerohr mindert den Einfluß von unterschiedlich dicht gepackten Tenaxröhrchen auf die Probenahmegeschwindigkeit. Zudem verhindert es, daß bei langsamer Probenahme flüchtige Substanzen aus dem PVC-Schlauch in das Tenaxrohr gelangen können.

Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der verwendeten Probenahmeapparatur

3.3 Gaschromatographische Methoden

3.3.1 Thermodesorption

Die beladenen Tenaxröhrchen wurden mit einem programmierbaren Thermodesorber/Autosampler (Perkin Elmer, ATD 400) vermessen. Mit dem Gerät ist eine Thermodesorption bei maximal 350 °C möglich. Allerdings sind die internen Leitungen nur bis 225 °C beheizbar, so daß unabhängig von der Thermodesorptionstemperatur eine Diskriminierung von hochsiedenden Substanzen zu beobachten ist.

Die Flußrichtung bei der Desorption der Röhrchen ist der bei der Probenahme entgegengesetzt. Nach Fokussierung bei -20 °C in der Kryotrap, einem mit Tenax gefüllten Glasrohr, erfolgt die thermische Freisetzung der Substanzen im *backflush-mode*, d.h. unter Umkehr der Flußrichtung. Dabei müssen die in der ersten Zone der Trap adsorbierten Stoffe nicht mehr die komplette Adsorbenspackung der Falle durchqueren, sondern werden durch den Heliumstrom sehr schnell aus der heißen Falle entfernt. Die Kontaktzeit der thermisch freigesetzten Substanzen mit dem Adsorbens ist dadurch gering und es werden schärfere Peaks erhalten.

Die verwendeten Geräteparameter sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

Tabelle 3.3: Geräteparameter des ATD 400

Parameter	Eingestellter Wert
Desorptionstemperatur	330 °C
Desorptionszeit	9 min
Kryotrap low	-20 °C
Kryotrap high	330 °C
Trap fast	yes
Desorptionstemperatur Kryofalle	330 °C
Desorptionszeit Kryofalle	15 min
Temperatur Ventil und Leitungen	220 °C
Transferline	220 °C

Der ATD 400 übernimmt bei diesem Aufbau die Funktion des Injektor für das GC/MS-System. Es wurde ein Säulenvordruck von 65 kPa eingestellt, der Desorptionsfluß betrug 10 ml/min. Als Outlet-Split-Strom wurden 9 ml/min gewählt, der Inlet-Split war deaktiviert. Das Splitverhältnis des Thermodesorbers war damit auf 1:10 festgelegt.

3.3.2 GC-MS-Analytik

Ein GC-MS-System bestehend aus Gaschromatograph (6890, Hewlett Packard) und Quadrupol-Massenspektrometer (6890/5972, Hewlett Packard) wurde zur Analyse der thermodesorbierten Proben benutzt. Die Kapillarsäule (HP-5MS, 30 m) wurde direkt in die Transfer-Line-Heizung des ATD 400 eingeführt, so daß keine Säulenkupplung benötigt wurde. Für die Analytik der halogenierten Aromaten und der VOC-Beispielsubstanzen wurden jeweils optimierte Temperaturprogramme verwendet.

Methode für Halogenaromaten

Temperaturprogramm: Das folgende Temperaturprogramm wurde zur Trennung der Halogenaromatenmischung eingesetzt:

$$37\text{ °C (1 min)} \xrightarrow{0.75\text{ °C/min}} 40\text{ °C} \xrightarrow{0.75\text{ °C/min}} 80\text{ °C} \xrightarrow{0.75\text{ °C/min}} 260\text{ °C} .$$

MS-Parameter: Zur Ausblendung des Lösemittels Methanol bei den Standards wurde ein solvent delay von 3 min benutzt. Da die Röhrchen im ATD vor der Desorption mit

Helium gespült werden, reicht ein so kurzer Delay zur Ausblendung von 2 μ l Methanol.

Startzeit	0 min	10 min	20 min
low	25	35	35
high	200	250	330
Threshold	200	200	1000
Samples	2	2	2

Die EM-Spannung betrug ca. 2800 V.

Quantifizierung: In Tabelle 3.4 sind die Retentionszeiten (RT), die für die Quantifizierung (Target Ion) und Qualifizierung (Qualifier Ions) benutzten Massen sowie die Zeitbereiche, in denen die Teilionenstromchromatogramme (EIC) extrahiert und ausgewertet wurden (Extr. Bereich), für die einzelnen Halogenaromaten angegeben.

Methode für VOC

Temperaturprogramm: Das folgende Temperaturprogramm wurde zur Trennung der VOC-Mischung eingesetzt:

34 °C (3.5 min) $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C/min}}$ 36 °C $\xrightarrow{25^{\circ}\text{C/min}}$ 45 °C $\xrightarrow{15^{\circ}\text{C/min}}$ 80 °C (1 min)
 $\xrightarrow{20^{\circ}\text{C/min}}$ 130 °C $\xrightarrow{50^{\circ}\text{C/min}}$ 210 °C (0.1 min) $\xrightarrow{60^{\circ}\text{C/min}}$ 280 °C (0.5 min).

MS-Parameter: Zur Ausblendung des Lösemittels Methanol bei den Standards wurde ebenfalls ein solvent delay von 3 min verwendet.

Startzeit	0 min	5 min	20 min
low	25	35	35
high	200	300	350
Threshold	200	200	1000
Samples	2	2	2

Die EM-Spannung betrug ca. 2900 V.

Quantifizierung: In Tabelle 3.5 sind die Retentionszeiten (RT), die für die Quantifizierung (Target Ion) und Qualifizierung (Qualifier Ions) benutzten Massen sowie die Zeitbereiche, in denen die EIC ausgewertet wurden (Extr. Bereich), für die einzelnen VOC angegeben.

Tabelle 3.4: Quantifizierungsparameter der Halogenaromatenmethode

Substanz	RT	Target Ion	Qual. Ions	Extr. Bereich
1,3-Dichlorbenzol	15.50	145.90	111.00 74.95	15.10 - 15.90
1,4-Dichlorbenzol	16.09	145.90	110.90 74.95	15.49 - 16.49
Iodbenzol	17.34	77.00	203.90 126.80	16.94 - 17.94
1,2-Dichlorbenzol	17.47	145.90	111.00 74.75	17.07 - 17.87
2-Bromtoluol	17.70	91.00	89.00 169.90	17.48 - 18.40
3-Bromtoluol	17.99	91.00	169.90 171.90	17.58 - 18.44
4-Bromtoluol	18.20	91.00	169.90 171.90	17.51 - 18.70
1-Brom-3-Chlorbenzol	21.90	191.85	111.0 74.95	21.50 - 22.50
1-Brom-4-Chlorbenzol	22.30	191.85	111.0 74.95	21.65 - 22.99
2,4-Dichlortoluol	23.69	124.95	159.95 89.00	23.24 - 24.57
1-Brom-2-Chlorbenzol	23.89	191.85	111.0 74.95	23.59 - 24.49
α -Chlor-o-Xylol	23.92	105.05	140.00 77.00	23.57 - 24.56
2,6-Dichlortoluol	24.05	124.95	159.95 89.00	23.40 - 24.57
1,2,5-Trichlorbenzol	24.53	180.00	73.95 108.90	24.03 - 25.03
3,4-Dichlortoluol	25.82	124.95	159.95 89.00	25.42 - 26.42
1,2,4-Trichlorbenzol	26.95	179.80	73.95 144.90	26.65 - 27.25
1,3-Dibrombenzol	27.12	235.80	50.00 74.95	26.92 - 27.19
1,4-Dibrombenzol	27.20	235.80	50.00 74.95	27.00 - 27.40
1,2-Dibrombenzol	27.54	235.80	50.00 74.95	27.32 - 27.74
1,2,3-Trichlorbenzol	27.57	179.80	144.90 108.90	27.32 - 27.92

Tabelle 3.5: Quantifizierungsparameter der VOC-Methode

Substanz	RT	Target Ion	Qual. Ions	Extr. Bereich
Methacrylsäuremethylester	3.34	68.95	40.95 99.95	2.94 - 3.74
4-Methyl-2-Pentanon	3.90	42.95	57.90 85.00	3.50 - 4.50
Octan	5.13	42.95	85.00 57.00	4.73 - 5.53
n-Butylacetat	5.38	42.95	56.00 60.95	5.18 - 5.68
n-Hexanol	6.41	56.00	43.00 69.00	6.01 - 6.71
Cyclohexanon	6.85	54.90	41.95 97.95	6.70 - 7.13
Nonan	6.91	42.95	57.00 85.00	6.76 - 7.21
2-Butoxyethanol	7.04	57.00	87.00 45.00	6.84 - 7.24
Diethylenglycolmono- methylether	7.63	45.00	58.90 90.05	7.23 - 8.03
Decan	8.70	57.00	70.95 85.00	8.30 - 9.10
Undecan	10.00	57.00	70.95 85.00	9.80 - 10.12
Dodecan	10.97	57.00	42.95 70.95	10.87 - 11.17
Tridecan	11.62	57.00	42.95 70.95	11.22 - 12.02
4-Phenylcyclohexen	11.88	103.95	158.05	11.48 - 12.28
Dimethylphthalat	12.43	162.95	120.95	12.03 - 12.83

3.4 Prüfkammern

Im Zuge dieser Arbeit wurden verschiedene Prüfkammertypen verwendet, deren konstruktive Besonderheiten im folgenden kurz vorgestellt werden sollen.

3.4.1 1m³-Prüfkammern

Die WKI-Glaskammer

Diese 1m³-Emissionsprüfkammer ist eine Eigenentwicklung des Wilhelm-Klauditz-Instituts. Die Kammer ist von oben zugänglich, wobei die Deckelplatte auf einem emissionsarmen Profinklebeband aufliegt. Der Prüfraum hat die Innenmaße 1,00 m x 0,80 m x 1,26 m, das Oberflächen/Volumenverhältnis beträgt 6 : 1. Lüfter und Heizung sind im eigentlichen Prüfraum untergebracht, die Reinigung und Befeuchtung der Luft erfolgt außerhalb der Kammer. Den Aufbau der Kammer zeigt Abb. 3.2.

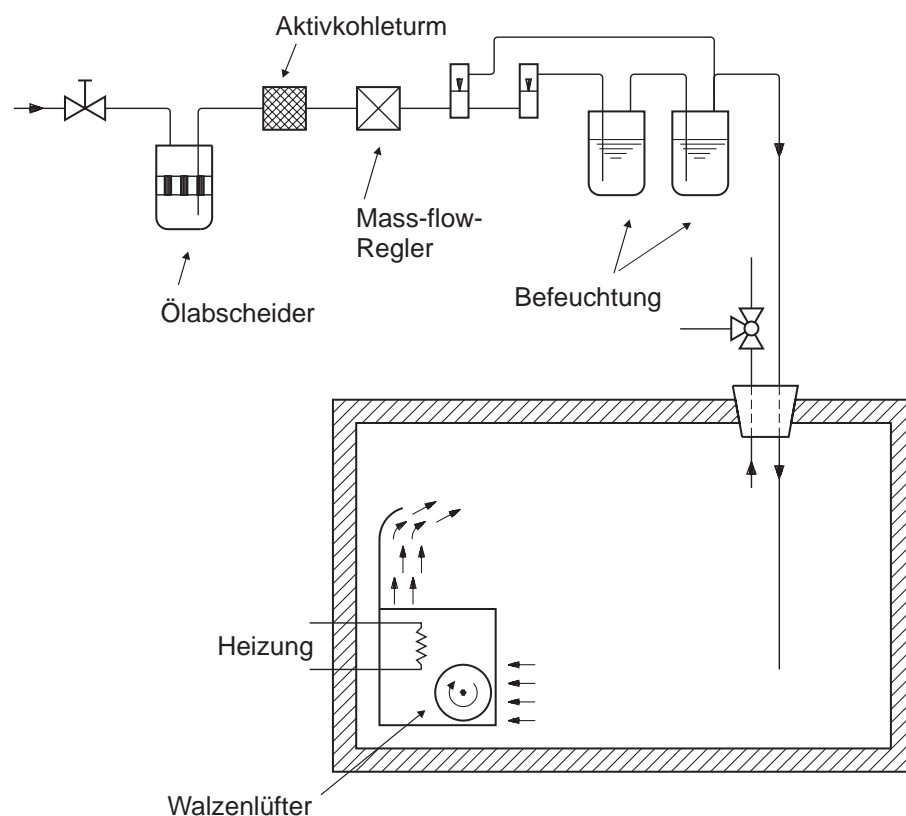


Abbildung 3.2: Aufbau der 1m³-Emissionsprüfkammer.

Die Glaswände sind mit Hartschaumplatten isoliert, eine weitere Isolierplatte für den Deckel ermöglicht das Ausheizen der Kammer bei 65 °C . Da dieser Kammertyp über keine eigene Kühlung verfügt, ist es erforderlich, eine Umgebungstemperatur einzustellen, die 5-6 °C unter der gewünschten Kammertemperatur liegt. Ansonsten führt die Abwärme des Lüftermotors zu einer Erwärmung der Kammer über die am Regler eingestellte Temperatur hinaus.

Der HCE 1000

Die 1m³-Emissionsprüfkammer der Fa. Vötsch Industrietechnik Balingen besteht aus einem ziehpolierten Edelstahl-Prüfraum (1, siehe Abb. 3.3), der in einer zweiten, nur der Temperierung dienenden Außenkammer montiert ist. Der 1730 x 750 x 750 mm³ große Prüfraum (Oberflächen/Volumen-Verhältnis 7:1) ist von vorne zugänglich. Ein ca. 3 cm starker Viton-Ring sorgt für die Abdichtung der Frontklappe gegenüber der Außenkammer. Die zugeführte Reinluft (6) wird mit Hilfe eines Taupunktbades (3) befeuchtet und gelangt über beheizte Rohrleitungen in den Prüfraum. Für die Durchmischung in Außen- und Innenkammer ist jeweils ein Ventilator vorhanden. Eine Magnetkupplung sorgt dafür, daß die Welle des Innenventilators nicht mit dem Antriebsmotor (4) in Kontakt kommt. Geringe Standzeiten des ursprünglich schmiermittelfrei konzipierten Wälzlagers der Welle machten es allerdings erforderlich, ein hochsiedendes Silikonschmiermittel einzusetzen.

Die in der Außen- und Innenkammer vorhandene Heizung ermöglicht das Ausheizen bei Temperaturen von bis zu 250 °C , bei Temperaturen oberhalb 130 °C muß die Viton-Dichtung allerdings entfernt werden. Eine detaillierte Beschreibung der Emissionsprüfkammer ist bei MEYER (1995) und MEYER ET AL. (1994) zu finden.

Da der HCE 1000 über ein eigenes Kühlaggregat verfügt, können Prüfungen im Bereich von 15 – 120 °C unabhängig von der Umgebungstemperatur durchgeführt werden.

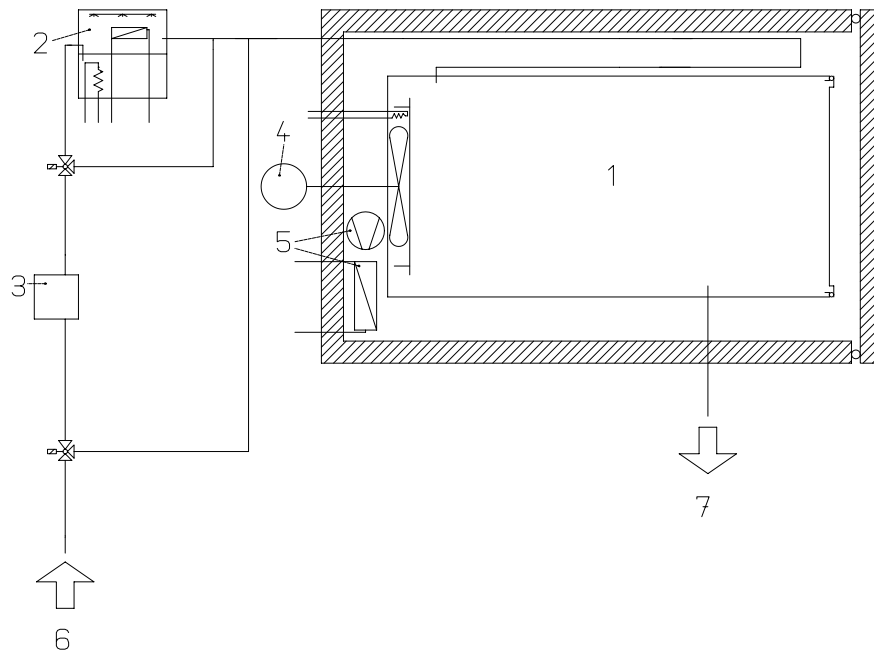


Abbildung 3.3: Aufbau des HCE 1000.

3.4.2 Kleine Prüfkammern

Die 23.5l-Glaskammer

Die 23.5l-Glaskammer besteht aus einem zylindrischen Exsikkatorgefäß (Durchmesser 30 cm) mit Schliffdeckel und 3 NS29-Anschlüssen. Eine Teflondichtung und eine Vorrichtung, die über vier Stellschrauben den Deckel auf das Gefäß preßt, ermöglichen das luftdichte Verschließen der Kammer. Die Kammer hat ein Oberflächen/Volumenverhältnis von 16 : 1. An einem der Schliffanschlüsse ist ein Probenahmeport für 6mm-Probenahmeröhrchen angebracht, über einen zweiten wird die außerhalb der Kammer gereinigte und befeuchtete Luft zugeführt. Ein teflonummantelter Magnetrührkern (8 cm) sorgt in Verbindung mit einem unter dem Aufbau stehenden Magnetrührer für die Durchmischung in der Kammer.

Ein Heizband erlaubt das Ausheizen der Kammer bei ca. 100 °C .

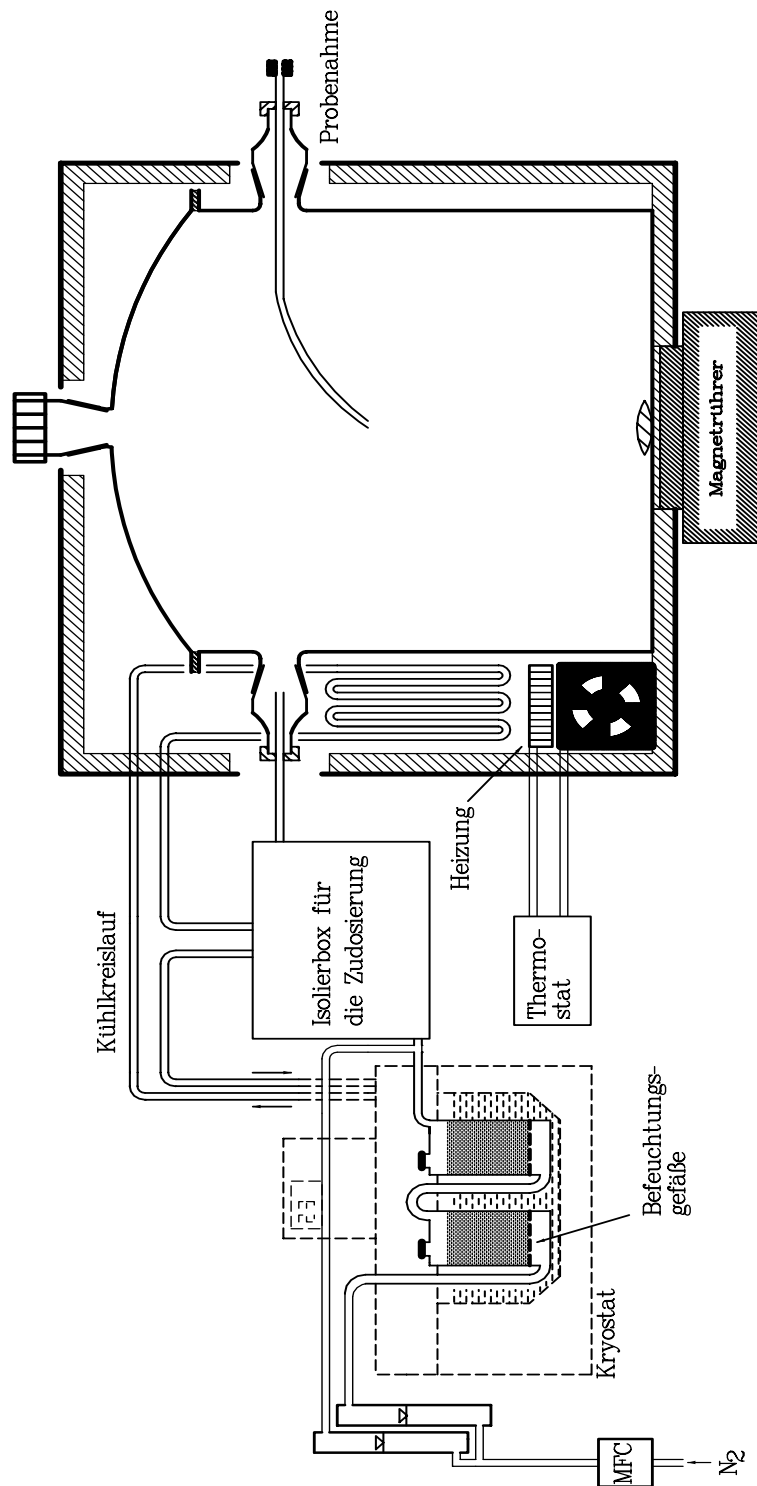


Abbildung 3.4: Aufbau der 23.5l-Kammer.

Während der Experimente wurden einige Modifikationen an dem in SALTHAMMER ET AL. (1995) und JACOBY (1993) beschriebenen Aufbau vorgenommen: Zunächst wurden die in der Isolierbox vorhandenen Kühlschlingen mit zusätzlichen Kupferflächen versehen, um eine effizientere Thermostatisierung zu ermöglichen. Die Luftzufuhr wurde für den Einbau der Zudosieranlage vorbereitet und der Luftweg größtenteils in Glas ausgeführt. Der Lüfter in der Manteltemperierung wurde um eine Heizspirale, einen temperaturabhängigen Widerstand und einen PI-Regler (Schaltbild siehe Abb. 3.5) erweitert. Diese Maßnahme ermöglichte eine von der Umgebungstemperatur in gewissen Grenzen unabhängige, auf $< 0.25\text{ }^{\circ}\text{C}$ genaue Thermostatisierung.

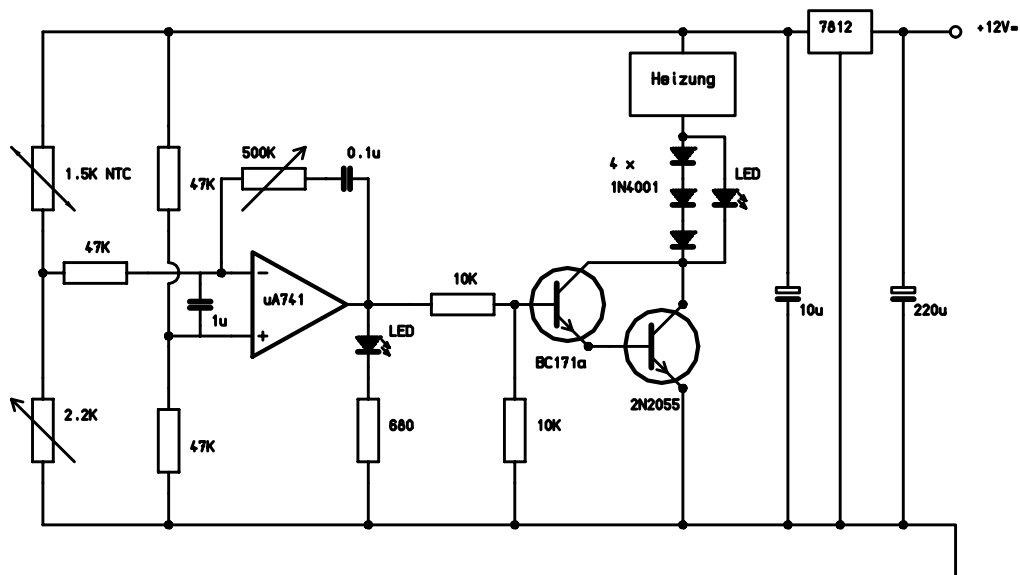


Abbildung 3.5: Schaltbild des PI-Reglers an der 23.5l-Kammer.

Die FLEC-Zelle

Die FLEC besteht aus einer Edelstahlscheibe, in die der 35 cm^3 große Prüfraum eingefräst ist. Ein emissionsarmer Dichtring dichtet den Prüfraum gegen die Außenluft ab. Durch das Aufsetzen der Kammer auf die Probe wird die Probenoberfläche innerhalb des Dichtrings zum Kammerboden, die Beladung ist durch die Probenfläche von 0.0177 m^2 mit $506\text{ m}^2/\text{m}^3$ sehr hoch. Mit dem zur Zelle gehörenden Air-Control-Unit

wird trockener Stickstoff über einen Aktivkohlefilter gereinigt. Anschließend kann das Gas dort auf die gewünschte Feuchte gebracht werden und wird über eine flexible Leitung in die Zelle geführt. Von einem zentralen Anschluß aus wird es an zwei Stellen in einen ringförmigen Kanal eingespeist, der den Prüfraum umgibt. Aus diesem kann die Luft über den ganzen Kammerumfang durch einen 1 mm breiten Spalt in den Prüfraum strömen. Der Auslaß in der Mitte der Zelle ermöglicht über einen Verteiler den Anschluß von 6 mm-Probenahmeröhrchen. Durch die hohe Beladung ist die analytische Empfindlichkeit mit denen der größeren Kammern vergleichbar. Der hohe Luftwechsel sorgt für ein akzeptables Beladungs/Luftwechsel-Verhältnis und ermöglicht übliche Probenahmegereschwindigkeiten im Bereich 50 – 100 ml/min.

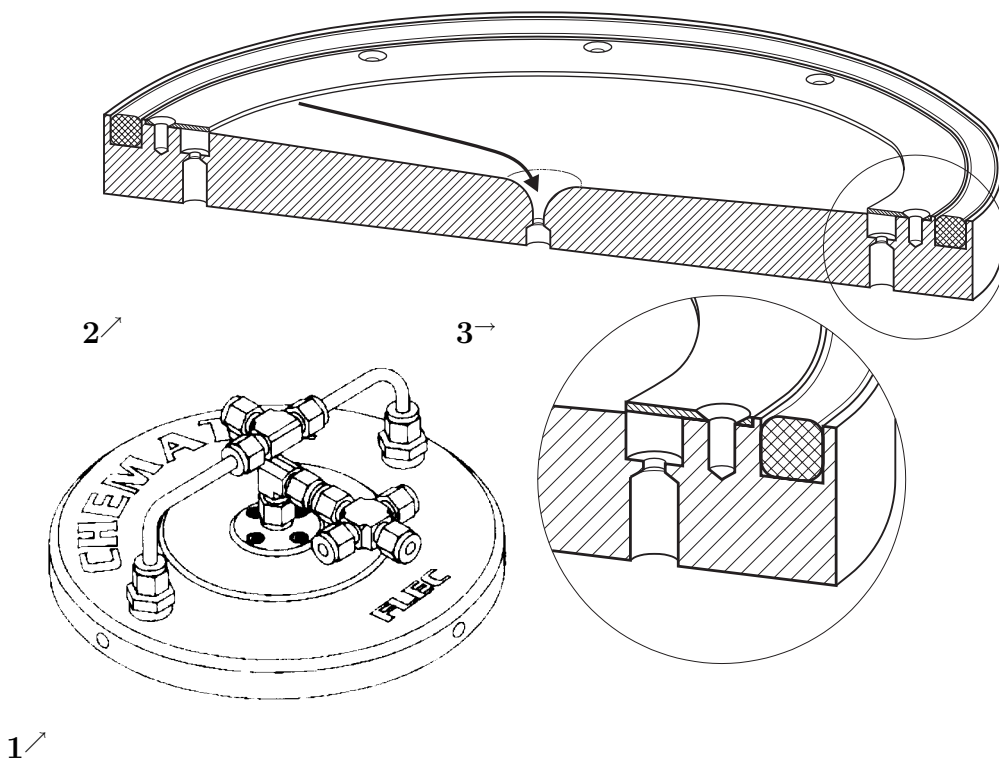


Abbildung 3.6: Aufbau der FLEC-Zelle. 1) Die Zelle mit Anschlüssen von oben. 2) Blick auf die Unterseite der Zelle, die Zuluft strömt durch den Spalt ein und fließt zum Auslaß in der Mitte (Pfeil). 3) Vergrößerung des Einlaßspalts.

Das spezielle Profil des Prüfraums ist so ausgelegt, daß seine Querschnittsfläche stets konstant ist (siehe Abb. 3.6). Da sich zur Mitte der Kammer hin der der einströmenden Luft zur Verfügung stehende Umfang verringert, wird gleichermaßen die Prüfraumhöhe ver-

größert. Diese Geometrie erlaubt es, daß unter Voraussetzung eines überall gleichmäßigen Einströmens von Luft durch den Spalt die Luftgeschwindigkeit in der ganzen Zelle konstant ist. Eine ausführliche Beschreibung der FLEC ist bei WOLKOFF ET AL. (1991) und WOLKOFF (1996) zu finden.

3.4.3 Positionierung der Proben

Bei der Positionierung der Gipskarton-Probenplatten in den Kammern wurde darauf geachtet, daß beide Seitenflächen der Platte gut angeströmt werden konnten und sich keine Totzone bilden konnte. In den 1m³-Kammern wurde die Platte stets dem Ventilator gegenüber platziert, in der 23.5l-Kammer tangential zur Strömung zwischen Rührer und Wand.

3.5 Verwendete Software

Die numerische Integration der experimentellen Daten wurde mit der leicht modifizierten Integrationsroutine (Trapezmethode) der Datenanalyse und Datendarstellungssoftware Origin (Microcal Software Inc., Northhampton, MA) durchgeführt. Zur Anpassung der Modellfunktionen an die Daten wurde der NLSF (Non-Linear Least Square Fitter) des Softwarepaketes verwendet.

Multivariate Analysen zur Interpretation der Ergebnisse wurden mit dem Softwarepaket ADE-4 (THIOULOUSE ET AL., 1997) vorgenommen.

Statistische Bewertungen der Rohdaten wurden mit SigmaSTAT (Jandel Scientific Software, Version 1) durchgeführt.

3.6 Verwendete Modelle

Um die aufgenommenen Konzentrationskurven unter verschiedenen Gesichtspunkten auswerten zu können, wurden je nach Fragestellung eines von zwei verschiedenen Modellen mit dem NLSF-Algorithmus an die Daten angepaßt. Mit den dadurch erhaltenen Fitparametern war dann eine weitergehende Untersuchung der Daten möglich (DUNN AND TICHENOR, 1988; SALTHAMMER, 1996).

Das 2-Parameter-Modell ist ein empirisches Modell, das lediglich eine gute Anpassung der Abklingkurven an die Meßdaten ermöglicht. Die dabei erhaltenen Parameter entspre-

chen keiner konkreten physikalischen Größe, enthalten aber die komplette Information über den Kurvenverlauf.

$$c(t) = a \cdot (e^{-k_2 \cdot t} + e^{-b \cdot t})$$

Die im Anhang dargestellten Plots der Meßdaten mit den angepaßten Funktionen zeigen, daß das 2-Parameter-Modell die Kammerkonzentrationsverläufe mit Senke nicht optimal anpaßt. Mit zunehmender Siedetemperatur der beobachteten Substanzen werden die Abweichungen von der Modellfunktion größer. Das Modell kann also nicht zur vollständigen Beschreibung der Sinkeffekte eingesetzt werden. Hierfür wurde ein von DUNN AND TICHENOR (1988) vorgestelltes und von DE BORTOLI ET AL. (1996) modifiziertes *sink*-Modell verwendet, das den Verlauf der Kammerkonzentrationen über ein Kompartimentmodell (EVANS, 1996; ANDERSON, 1983) beschreibt.

Dabei wird das in Abbildung 3.7 gezeigte Kompartimentmodell zugrunde gelegt. Es beschreibt mit sechs Geschwindigkeitskonstanten ($k_1 \dots k_6$) die Konzentration $c(t)$ in einer Kammer. Dabei stellt k_1 die Emissionsgeschwindigkeit aus einer Probe dar, k_2 den Luftwechsel (und damit den Austrag von Substanzen aus der Kammer), k_3 und k_5 sind die Adsorptionsgeschwindigkeiten an zwei Senken unterschiedlichen Sorptionsverhaltens und k_4 und k_6 die entsprechenden Desorptionsgeschwindigkeiten. Das Modell berücksichtigt die Möglichkeit, daß in einer Kammer Senken mit kurzer Verweildauer der Substrate existieren, und andere Senken, in denen Substrate wesentlich dauerhafter verweilen.

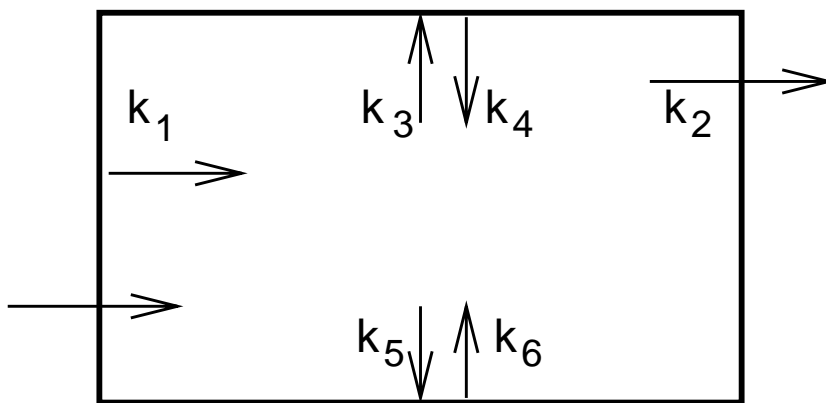


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des „two-sink“-Modells.

Da nur Abklingkurven verglichen werden, wurde das Modell so modifiziert, daß von einer Anfangskonzentration $c_0 \neq 0$ ausgegangen wird und k_1 gleich null wird. Erste

Versuche mit dem Modell zeigten, daß es für die im Verlauf dieser Arbeit durchgeführten Experimente mit und ohne Senke deutlich überparametrisiert war. Die Modifikation des Modells zu einer Variante mit nur einer Senke (k_5 und k_6 gleich null) machten gute Anpassungen der Experimente mit Senke möglich. Für Experimente ohne Senke mangelte es dem Modell immer noch an Stabilität.

Die modifizierte Variante des *sink*-Modells:

$$c(t) = B \cdot e^{-r_1 \cdot t} + C \cdot e^{-r_2 \cdot t}$$

mit

$$r_1 = \frac{k_2 + k_3 + k_4}{2} + \sqrt{\frac{(k_2 + k_3 + k_4)^2}{4} - (k_2 \cdot k_4)}$$

$$r_2 = \frac{k_2 + k_3 + k_4}{2} - \sqrt{\frac{(k_2 + k_3 + k_4)^2}{4} - (k_2 \cdot k_4)}$$

und

$$A = (r_2 - r_1) \cdot \frac{-c_0 \cdot r_1 \cdot r_2 + \beta \cdot (r_1 + r_2) - \gamma}{\delta}$$

$$B = r_2 \cdot \frac{-\beta \cdot r_2 + \gamma}{\delta}$$

$$C = -(c_0 + A + B)$$

$$H = -k_3 \cdot V \cdot \left(\frac{A}{k_4 - r_1} + \frac{B}{k_4 - r_2} + \frac{C}{k_4 - r_3} \right)$$

sowie

$$w = k_3 \cdot V \cdot \left(\frac{A \cdot e^{-r_1 \cdot t}}{k_3 - r_1} + \frac{B \cdot e^{-r_2 \cdot t}}{k_4 - r_2} + \frac{C \cdot e^{-r_3 \cdot t}}{k_4 - r_3} \right) + H \cdot e^{-k_4 \cdot t}$$

$$\beta = \frac{k_4 \cdot w}{V} - (k_2 + k_3) \cdot c_0$$

$$\gamma = \frac{(k_2 + k_3 + k_4) \cdot k_4 \cdot w}{V} - (k_3 \cdot k_4 + (k_2 + k_3)^2) \cdot c_0$$

$$\delta = r_1 \cdot r_2 \cdot (r_2 - r_1)$$

Bei der Anpassung der Meßdaten wurde für k_2 die aktuelle Luftwechselrate eingesetzt und konstant gehalten. Die Geschwindigkeitskonstanten k_3 und k_4 sowie der Parameter w , der der in der Senke adsorbierten Stoffmenge proportional ist, wurden von dem NLSF-Algorithmus angepaßt.

Das *sink*-Modell wurde für die genauere Auswertung der Experimente mit Senke verwendet und das 2-Parameter-Modell für den Vergleich aller Experimente.

3.7 Verwendete Normierungsverfahren

Sollen Meßdaten unterschiedlicher Herkunft und Größenordnung verglichen werden, so ist eine Normierung notwendig. Im konkreten Falle war es nicht möglich, Kammerexperimente an unterschiedlichen Prüfkammern mit genau identischen Startkonzentrationen bzw. Zudosirraten vorzunehmen. Auch die Einstellung gleicher Kammerkonzentrationen von unterschiedlich leicht verdampfbaren Substanzen war mit den vorgestellten Methoden nicht erreichbar. Deswegen ist an nahezu allen Stellen, wo unterschiedliche Experimente oder Konzentrationsverläufe unterschiedlicher Substanzen verglichen wurden, eine Normierung der Werte durchgeführt worden. Ist die Achse mit „normierte Konzentration“ beschriftet, so wurde eine Normierung am Anfangswert ($\frac{c}{c_0}$) durchgeführt. Alle Kurven starten dann mit der normierten Konzentration eins.

Als Vorbereitung der multivariaten Auswertung wurden die Daten mit dem in Abschnitt 3.8.1, S. 32 vorgestellten Verfahren normiert.

3.8 Kurzer Überblick über die benutzten multivariaten Verfahren

Bei der Untersuchung komplexer Systeme ist die Abhängigkeit einzelner Parameter voneinander oft nur schwierig zu erkennen. Durch Auftragung einzelner Parameter gegeneinander ist zwar eine mögliche Korrelation erkennbar, mit steigender Zahl der Parameter wird dieses Verfahren jedoch sehr aufwendig. Erschwerend kommt häufig hinzu, daß die Parameter untereinander lineare oder auch nichtlineare Abhängigkeiten aufweisen, die nicht immer auf den ersten Blick bemerkt werden und die Auswertung oft erschweren.

Multivariate Analysenmethoden bieten in derartigen Fällen oft Analyse- und Interpretationshilfen (NOUWEN AND HANSEN, 1996; WILKINS ET AL., 1997). Die ursprünglich zur Auswertung großer metrischer oder nichtmetrischer Datenmengen entwickelten Verfahren werden zum Beispiel bei der Interpretation von Umfrageergebnissen, bei der Beurteilung von Vermarktungsstrategien oder auch bei der Zuordnung unbekannter Massenspektren zu Referenzspektren eingesetzt. Es handelt sich hierbei nicht um einen einzelnen Lösungsansatz, sondern um eine Vielzahl unterschiedlicher, zum Teil aufeinander aufbauender Methoden, deren Gemeinsamkeit in der Systematisierung von Merkmalsmustern liegt.

Eine Reihe von Veröffentlichungen beschäftigt sich ausführlich mit den einzelnen Ver-

fahren, so daß auf eine genaue Beschreibung der Prozeduren verzichtet werden kann. Allgemeine Übersichten über die gängigen multivariaten Verfahren sind bei MARINELL (1986), BACKHAUS ET AL. (1996) und MOOSBRUGGER (1993) zu finden. FAHRMEIR AND TUTZ (1994) bieten eine detaillierte Darstellung der Modellentwicklung. Eine kritische Betrachtung der Stabilität von Diskriminanz-, Regressions- und Faktoranalyse wird von LÄUTER (1992) vorgestellt.

Hilfreich für die Belange der analytischen Chemie sind die Veröffentlichungen von MARTENS (1985) und MARTENS AND NÆS (1989) über die multivariate Kalibrierung sowie die umfassenden Darstellungen der Anwendungsmöglichkeiten der multivariaten Verfahren in der analytischen Chemie von OTTO (1997) und HENRION AND HENRION (1995). Bei MAGER (1988) werden Möglichkeiten der multivariaten Verfahren in Fragen der Struktur-Aktivitätsbeziehungen (QSAR) erläutert.

3.8.1 Skalierung

Bei dem Vergleich von Meßdaten unterschiedlichen Ursprungs ist oft eine *Normierung* notwendig, um die Unabhängigkeit von nicht-kontrollierbaren Parametern zu erreichen. Für die verwendeten multivariaten Datenanalyseverfahren ist eine Normierung der Eingabedaten besonders wichtig, da viele dieser Verfahren mit Abstandsmaßen arbeiten, so daß für die Werte (990; 1000) offensichtlich ein größerer Abstand berechnet werden würde als für (0.990; 1.000) (HENRION AND HENRION, 1995). Da aber zum Teil Daten völlig unterschiedlicher Herkunft verglichen werden (z.B. Brechungsindex mit Kammerkonzentration), kann auch die Größenordnung stark variieren. Die Normierung auf den ersten oder größten Wert ist hier nicht sinnvoll, da die Varianz der Daten ebenfalls sehr weit streuen kann.

Deswegen wurden die Daten vor der Benutzung zentriert und standardisiert. Die Zentrierung bewirkt eine Eliminierung des Ordinatenabschnittes und wird durch Subtraktion des Mittelwertes vorgenommen:

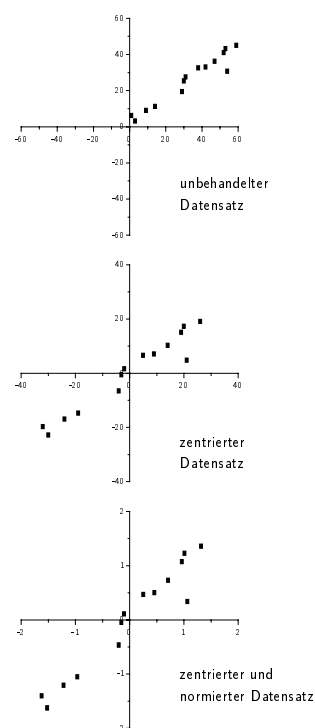


Abbildung 3.8: Normierung eines Datensatzes

$$x_i^z = x_i - \bar{x}$$

$$\text{mit } \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

Um zudem eine einheitliche Varianz von eins zu erhalten, werden die zentrierten Daten anschließend standardisiert:

$$x^* = \frac{x_i^z}{s}$$

$$\text{mit } s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Nach dieser Datenvorbehandlung haben Datensätze den gleichen Mittelwert null und die gleiche Streuung eins (siehe auch Abbildung 3.8).

3.8.2 Hauptkomponentenanalyse

Die Hauptkomponentenanalyse (Principal Component Analysis, PCA) gehört zu den Methoden des unüberwachten Lernens, bei der durch Zerlegung der Datenmatrix in Faktoren die Projektion eines Großteils der Varianz in einen Raum niedrigerer Dimension als der des ursprünglichen Datensatzes möglich ist. Es werden also vieldimensionale Datensätze auf zwei- oder dreidimensionale reduziert, wobei aber ein Großteil der Varianz erhalten bleibt.

Dazu wird die zentrierte und standardisierte Datenmatrix \mathbf{X} mit einem iterativen Prozeß in zwei Matrizen, \mathbf{T} , die die Faktorwerte enthält, und \mathbf{L}^T , die die transponierte Matrix der Ladungen darstellt, zerlegt. Die Vektoren der Faktorwerte (Spalten der Matrix \mathbf{T}) und die Vektoren der Ladungen (Spalten der Matrix \mathbf{L}) sind orthogonal zueinander angeordnet.

Die Eigenwerte geben die Varianz der in den normierten Eigenvektoren der Matrix enthaltenen neuen optimalen Gewichte der Ausgangsvariablen an. Mit einigen Kriterien (OTTO, 1997) kann aufgrund der Eigenwerte bestimmt werden, wieviele neue Hauptkomponenten zur ausreichenden Beschreibung der Daten eingesetzt werden sollten.

Formal werden durch die PCA im n-dimensionalen Koordinatensystem der Rohdaten wenige neue Achsen bestimmt, die einen Großteil der Varianz des gesamten Rohdatensatzes wiedergeben können. Üblicherweise können mit zwei bis drei Achsen mehr als 70 % der

Varianz des Ursprungsdatensatzes projiziert werden, so daß die Zusammenhänge multidimensionaler Rohdaten in zwei- oder dreidimensionalen Koordinatensystemen erklärt werden können.

3.8.3 Hierarchische Clusteranalyse

Die Clusteranalyse gehört wie die Hauptkomponentenanalyse zu den Methoden des unüberwachten Lernens. Bei dieser Methode wird nicht die Dimensionalität der Daten reduziert, sondern die Abstände der Datenpunkte im n -dimensionalen Raum werden mit geeigneten Abstandsmaßen erfaßt. Über unterschiedliche Verfahren können nun die Datenpunkte anhand ihres Abstandes zu anderen Punkten bewertet und zu Gruppen zusammengefaßt werden.

Die beiden wohl am häufigsten verwendeten Abstandsmaße (hier für die Distanz zweier Objekte i und j dargestellt) sind die *euklidische Distanz*

$$a_{ij} = \sqrt{(x_{ii} - x_{ji})^2 + (x_{ij} - x_{jj})^2}$$

und die *City-Block-Distanz*

$$a_{ij} = \sum_{n=1}^N |x_{in} - x_{jn}|.$$

Es kann zwischen *agglomerativen* Verfahren, die Objekte (= Datenpunkte) ähnlich geringen Abstandes zusammenfassen, und *divisiven* Verfahren, die die gesamte Objektmenge schrittweise in Gruppen höherer Ähnlichkeit zerlegen, unterschieden werden.

Bei der in dieser Arbeit verwendeten agglomerativen Clusterung wird zu dem standardisierten Datensatz \mathbf{X} zunächst eine Abstandsmatrix \mathbf{A} berechnet, in der das kleinste Element a_{ij} außerhalb der Diagonalen bestimmt wird. Die Objekte i und j , die offensichtlich eine große Ähnlichkeit haben, werden zusammengefaßt, mit einem Index (a_{ij}) versehen und von nun an als ein neues Objekt betrachtet. Die Abstände zwischen allen Objekten werden jetzt neu berechnet und die ähnlichsten Objekte erneut zusammengefaßt. Diese Prozedur wird solange fortgesetzt, bis nur noch ein Objekt übrig bleibt. Durch die Indizierung ist erkennbar, wann die Ähnlichkeit zum Zusammenfassen zweier Objekte reichte. Der Wert der Ähnlichkeitsmatrix an diesem Punkt gibt auch die Position des Knotenpunktes im Dendrogramm an.

Die Abstandsaktualisierung der Objekte kann mit verschiedenen Methoden geschehen und führt zu einer unterschiedlichen Strukturierung des Dendrogramms. Die wichtigsten

Verfahren sind

- *single linkage* (kürzeste Distanz zwischen den Clustern),
- *complete linkage* (Abstand der am weitesten voneinander entfernten Objekte in zwei Clustern),
- *centroid linkage* (Abstand des Objektschwerpunktes zweier Cluster),
- *median* (wie *centroid linkage*, der Median wird zur Bestimmung des Schwerpunktes eingesetzt),
- *average linkage* (die Objektanzahl bestimmt die Wichtung des Clusters),
- *weighted average linkage* (die Clustergrößen werden gleich gewichtet) und
- *Ward's Methode*.

In dieser Arbeit wurde *Ward's Methode* eingesetzt, da sie zu sehr gut strukturierten Dendrogrammen führt. Bei diesem Verfahren wird die Summe der quadrierten Abstände jedes Objektes zum Schwerpunkt seines Clusters benutzt. Die Aggregation erfolgt so, daß das Anwachsen dieser Fehlerquadratsumme innerhalb des Cluster minimal bleibt. Für den Abstand eines neugebildeten Clusters $[ij]$ mit $n_i + n_j$ Einzelobjekten zu einem nicht beteiligten Cluster oder Objekt k gilt:

$$a_{[ij]k} = \frac{(n_i + n_k)a_{ik} + (n_j + n_k)a_{jk} - (n_i + n_j)a_{ij}}{(n_i + n_j + n_k)}$$

Mit Hilfe der Hauptkomponentenanalyse und der Clusteranalyse können Abhängigkeiten einzelner Variablen des Rohdatensatzes erkennbar gemacht werden. Diese lassen sich dann mit Methoden der linearen, multilinearen und nichtlinearen Regression quantitativ untersuchen. Die benutzten quantitativen Methoden sind im Ergebnisteil bei der Auswertung der Experimente angegeben.

Kapitel 4

Experimentelle Aufbauten

4.1 Zudosierung von Substanzen in Prüfkammern

Das definierte Einbringen von Substanzen in Emissionsprüfkammern ist die Voraussetzung für die Bestimmung von Sinkeffekten. Dabei müssen nicht nur sehr geringe Mengen zudosiert werden, es ist zudem erforderlich, daß die Zugabe über die Dauer des Experimentes möglichst konstant erfolgt.

Da die Konzentrationen von VOC in der Innenluft oft unter $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ liegen, bedeutet dies bei einer 1 m^3 -Kammer mit einem Luftwechsel von 1 h^{-1} , daß pro Minute nur ca. $8.3 \mu\text{g}$ zudosiert werden müssen. Entsprechend müssen recht kleine Ströme von Substanzdampf/Luftgemischen erzeugt und in die Kammer eingebracht werden. Es erwies sich dabei als zweckmäßig, Nadelventile für Gaschromatographen bei den Aufbauten zu verwenden, da diese neben dem günstigen Einstellbereich gerade bei kleinen Strömen auch eine akzeptable Langzeitstabilität der eingestellten Flüsse gewährleisten.

Da die Anreicherung des Substanzdampfes im Zudosierstrom vom Siedepunkt der Substanzen abhängig ist, wurden diese in Gruppen ähnlichen Siedepunktes eingeteilt und bei unterschiedlichen Zudosierströmen eingesetzt. Die Gruppen enthielten dabei die folgenden Komponenten:

Leichtflüchtige Hal.-Aromaten : 2-Bromtoluol, 3-Bromtoluol, 4-Bromtoluol, Iodbenzol, 1,2-Dichlorbenzol, 1,3-Dichlorbenzol, 1,4-Dichlorbenzol.

Schwerflüchtige Hal.-Aromaten : 1-Brom-2-Chlorbenzol, 1-Brom-3-Chlorbenzol, 1-Brom-4-Chlorbenzol, 2,4-Dichlortoluol, 3,4-Dichlortoluol, 2,6-Dichlortoluol, α -Chloro-o-Xylol, 1,2,3-Trichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol, 1,3,5-Trichlorbenzol, 1,2-Dibrombenzol, 1,3-Dibrombenzol, 1,4-Dibrombenzol,

Leichtflüchtige VOC	: Octan, Nonan, Methacrylsäuremethylester, n-Butylacetat, 4-Methyl-2-pentanon.
Schwerflüchtige VOC	: Hexanol, Cyclohexanon, 2-Butoxyethanol, Decan, Undecan, Dodecan, Tridecan, Diethylenglycolmonomethylether, Dimethylphthalat, 4-Phenylcyclohexen.

4.1.1 23.5l-Glaskammer

Grundbaustein der Zudosierung ist das Aufgabegerät aus Glas (siehe Abb. 4.1). Der befeuchtete und vortemperierte Stickstoff wird zunächst in einer Füllkörperpackung (Glasrohr, 4mm lang, 3mm Durchmesser) verwirbelt. Die Erzeugung einer turbulenten Strömung *vor* der Substanzzugabe ermöglicht die schnelle Vermischung von Substanzdampf und Zuluft, ohne daß die Adsorption von Testsubstanzen an den Füllkörpern befürchtet werden muß. Die Zugabe des Substanzdampfes der gewünschten Konzentration erfolgt unmittelbar danach über den ersten Port. Nach einer Verengung von 78 mm Länge, in der die Vermischung der Gasströme stattfindet, kann an einem zweiten Port die Substanzkonzentration in der Zuluft überprüft werden, bevor sie in die Kammer gelangt.

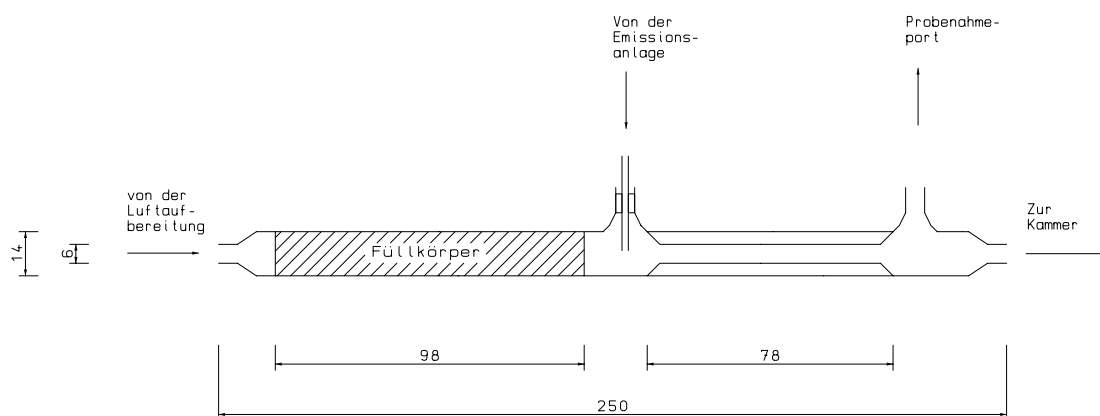


Abbildung 4.1: Aufgabegerät für die 23.5l- und 1m³-Glaskammern.

Bei der 23.5l-Kammer wurde eine Zudosiereinheit aufgebaut, die die Aufgabe von Substanzdampf/Luftgemischen mit zwei Flußraten ermöglicht. Bis zu fünf Reinsubstanzen oder Substanzgemische können, in je zwei 1 ml-Vials gefüllt, an die Apparatur ange-

geschlossen werden. Mit zwei Nadelventilen lassen sich Stickstoffströme einstellen, die über den Verteiler in die gewünschten Vials geleitet werden (Siehe Abb. 4.2).

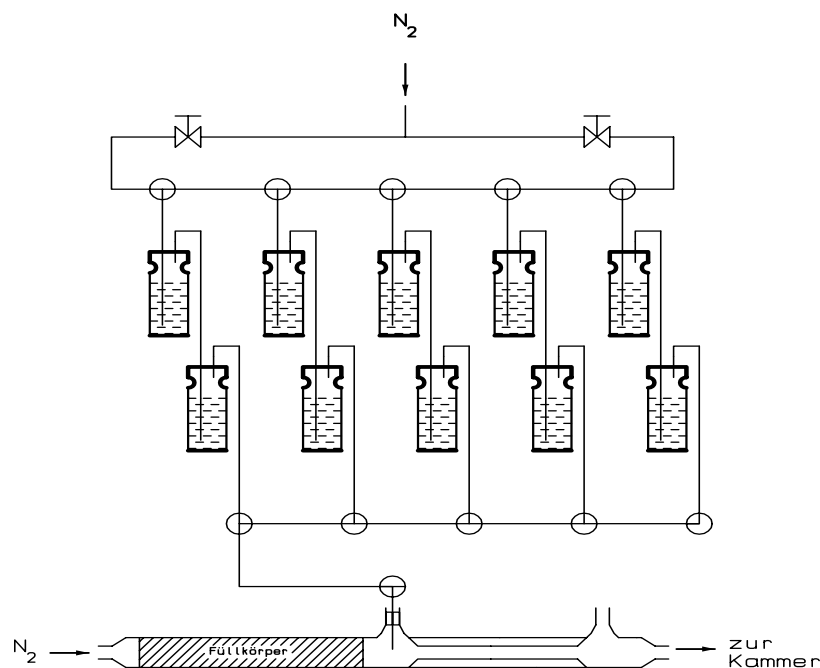


Abbildung 4.2: Zudosieranlage für die 23.5l-Kammer.

Nach Durchqueren der Vials stellt sich ein definiertes Substanzdampf/Stickstoffgemisch in der Gasphase ein, und die beiden Gasströme werden zusammen dem Aufgabegerät zugeleitet. Abhängig vom Dampfdruck der Stoffe lassen sich durch Variation der Emissionsgasströme im Bereich 0 – 3 ml/min Kammerluftkonzentrationen von $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis $2 \text{ mg}/\text{m}^3$ einstellen.

4.1.2 1m³-Glaskammer

Die Zudosierung zur 1m³-Glaskammer erfolgt mit einem Aufgabegerät wie bei der 23.5l-Kammer. Aufgrund des großen Luftdurchsatzes von 16.6 l/min wird in diesem Fall die Vermischung nach dem ersten Port durch einige Einstiche im Glaskörper unterstützt. Eine Verengung hätte einen zu großen Druckanstieg bewirkt, so daß zur Zuführung des Substanz/Luftgemischs ein deutlicher Überdruck nötig gewesen wäre. Das Substanzdampf/-Luftgemisch wird wie bei der kleinen Kammer durch einen waschflaschenähnlichen Aufbau erzeugt, wobei je 10 ml Substanzgemisch vorgelegt werden. Zwei Nadelventile ermögli-

chen die gleichzeitige Aufgabe von zwei Substanzmischungen mit unterschiedlichem Siedebereich.

4.1.3 1m³-Edelstahlkammer

Die Verwendung einer dem Aufgabegerät entsprechenden Konstruktion war beim HCE 1000 nicht möglich. Zwischen dem Taupunktbad und dem Einlaß in die Kammer besteht nicht die Möglichkeit, ein Probengas zuzudosieren. Ebenso ist die Entnahme von Kontrollproben vor Eintritt in die Kammer nicht möglich. Deswegen mußte bei der 1m³-Edelstahl-Kammer auf die Bestimmung der zudosierten Konzentration verzichtet und stattdessen die gemessene Ausgleichskonzentration in der Kammer verwendet werden.

Die Einstellung der Luftströme erfolgte wie bei der 1m³-Glaskammer mit zwei Nadelventilen und zwei Miniatur-Doppelwaschflaschen. Das entstandene Substanzdampf-Luftgemisch wurde über einen 40 cm langen Teflonschlauch direkt in die Kammer geführt.

4.1.4 Quellenplatte für Messungen mit der FLEC

Die Aufgabe von gasförmigen Substanzen in die FLEC ist schwierig zu realisieren und aufgrund des Funktionsprinzipes auch wenig sinnvoll. Um Einflüsse der Luftgeschwindigkeiten in der Zelle auf Emissionsraten bestimmen zu können, wurde deshalb eine ‚künstliche‘ Probe in Form einer Acrylglasplatte konzipiert, auf der sich punktförmige Emissionsquellen befanden. Dazu wurden in die 8 mm starke Platte fünf 4 mm tiefe Löcher (Durchmesser 3 mm) gebohrt und mit geschmolzenen Testsubstanzen gefüllt. Die Anordnung der Proben auf der Platte zeigt Abb. 4.3a und b. Ähnlich wie bei der Platine zur Messung der Luftgeschwindigkeiten (siehe Abschnitt 4.2.2) konnte die Zelle auf der Platte gedreht werden und der Einfluß der Position der Emissionsquelle in der Kammer auf die Konzentration am Auslaß untersucht werden.

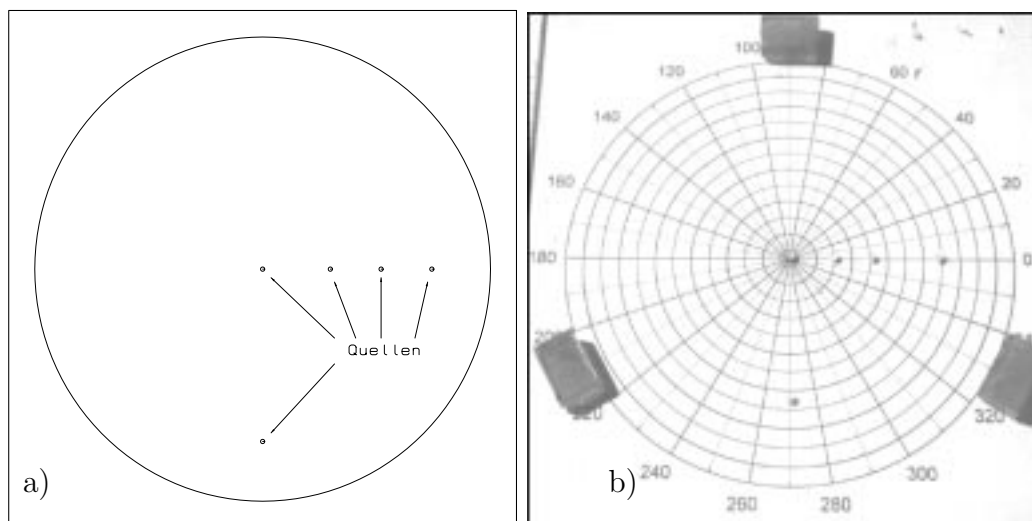


Abbildung 4.3: Aufbau der Quellenplatte für FLEC-Untersuchungen: a) Schema mit Position der Quellen b) Foto der benutzten Platte.

4.1.5 Diffusion in die Probenplatte

Um die für die in Abschnitt 5.7.2 beschriebenen Experimente benötigten hohen Substanzkonzentrationen in der 23.5l-Kammer zu erzeugen, wurden drei 1 ml-Vials mit den zu untersuchenden Substanzen direkt in der Kammer platziert (siehe Abb. 4.4). Zwei der Vials enthielten ein Gemisch schwerflüchtiger Halogenaromaten, das dritte ein Gemisch leichtflüchtiger Halogenaromaten und einiger VOC. Da hohe Konzentrationen in der Kammer benötigt wurden, konnte nicht unter dynamischen Bedingungen gearbeitet werden. Nach 24 h ohne Luftwechsel wurde der Deckel der Kammer vorsichtig gegen die zugeschnittene Gipskartonplatte ausgetauscht und diese mit den vier Stellschrauben auf die Teflon-Kammerdichtung gepreßt. Die FLEC wurde mit einem Luftstrom von 100 ml/min betrieben und sofort auf die Platte aufgesetzt. Zunächst im Abstand von 30 Minuten, danach stündlich wurden 0.5 l-Luftproben auf Tenax genommen.

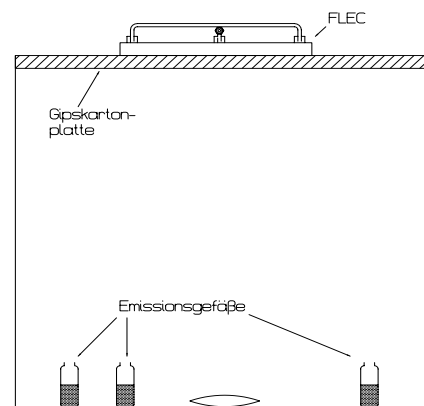


Abbildung 4.4: Aufbau für die Diffusionsexperimente.

4.2 Luftgeschwindigkeitsmessungen in den Kammern

4.2.1 1m³-Kammern und 23.5l-Kammer

Die Luftgeschwindigkeiten in den 1m³-Glas- und Edelstahlkammern wurden mit dem Hitzedraht-Anemometer No. 29069 der Fa. Schildknecht Meßtechnik gemessen. Der Meßkopf wurde dazu komplett in die Kammer eingebracht und an einer Stativhalterung fixiert. Ein Metex M-2610D Multimeter und ein angeschlossener PC nehmen dabei die der Luftgeschwindigkeit proportionale Ausgangsspannung auf. Die Meßzeit pro Meßpunkt betrug 1 – 3 Minuten (bei einer sampling rate von 10 s⁻¹). Über Mittelwertbildung konnten dann die mittlere Luftgeschwindigkeit und die Standardabweichung bestimmt werden.

4.2.2 FLEC-Zelle

Die Höhe des Kammerinnenraums beträgt bei der FLEC-Zelle an der flachsten Stelle nur 3 mm, daher ist die Luftgeschwindigkeitsmessung im Innern mit einem kommerziellen Anemometer nicht möglich. Auch andere Techniken wie die Laser-Doppler-Interferometrie sind hier nicht anwendbar. Nur der Aufbau eines miniaturisierten Hitzedrahtanemometers ermöglichte die Bestimmung der Luftgeschwindigkeiten in der Zelle.

Die Basis des Anemometers bildete eine beidseitig kupferkaschierte Pertinaxplatine für gedruckte Schaltungen. Die obere Kupferschicht wurde entsprechend Schema 4.5 modifiziert. Die untere Schicht wurde, ebenso wie die FLEC selbst, geerdet, um elektromagnetische Störeinstrahlungen zu vermeiden. Die aufgelöteten Stahldrähte hatten eine Länge von ca. 6 mm und einen Durchmesser von ca. 0.01 mm. Sie ragten 1 mm weit über die Platine hinaus. Die angeschlossene Meßbrücke ist in Abb. 4.6 wiedergegeben. Bei einer angelegten Gleichspannung von 1 V betrug die Stromstärke ungefähr 1 A. Unter diesen Bedingungen hatte der Aufbau die gewünschte Empfindlichkeit und die Anemometerdrähte verglühten auch im strömungslosen Zustand nicht.

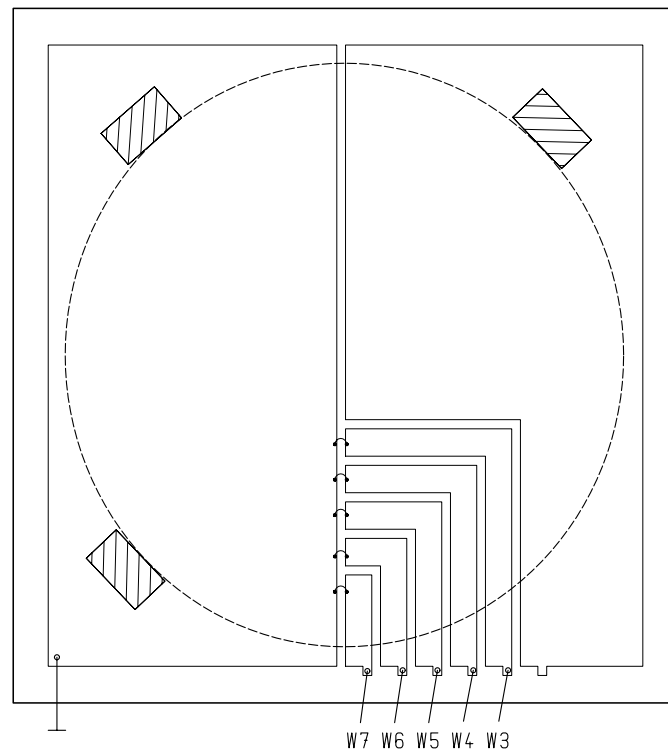


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der Anemometerplatine. Die Fixierblöcke sind schraffiert dargestellt, die Position der FLEC selbst ist mit gestrichelter Linie angedeutet.

Die Spannung U der Wheatstone'schen Brücke wurde immer als Differenz $U = U_{v=x} - U_{v=0}$ zwischen dem strömungslosen und dem durchstömten Zustand gemessen. Dadurch ließ sich der Einfluß der thermisch bedingten Nullpunktdrift der Apparatur auf die Meßergebnisse minimieren. Die Aufzeichnung der Spannungen wurde mit einem BCB Görtz 7933 x,t-Schreiber vorgenommen. Der dynamische Meßbereich des Gerätes lag bei $0.01 - 1 \text{ mV}$.

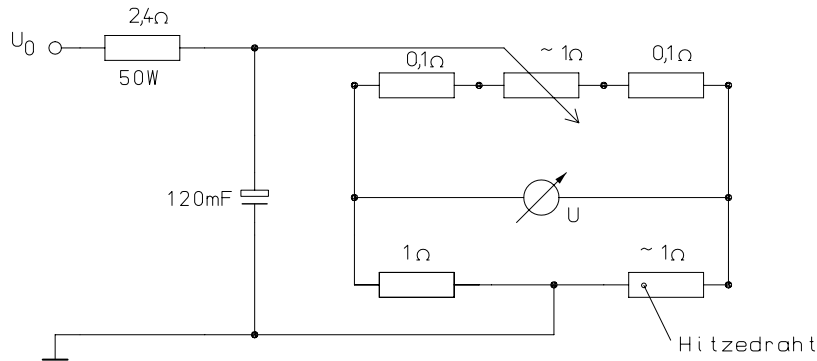


Abbildung 4.6: Schaltbild der Meßbrücke.

Nach Einstellung des Nullpunktes für jeden Draht unter strömungslosen Bedingungen stand ein Meßaufbau mit einer Empfindlichkeit von ca. 0.1 cm/s zur Verfügung. Nach Aufsetzen der FLEC auf die Platine, die dann die „Probe“ darstellte, konnte die Luftgeschwindigkeit im Innern bestimmt werden. Drei Fixierblöcke auf der Platine erlaubten es, die Zelle nach einer Messung um einen gewünschten Winkel zu drehen, ohne sie zu verschieben. Dadurch konnten Luftgeschwindigkeiten in der FLEC bei konstantem Radius und verschiedenen Winkeln gemessen werden. Weitere Drähte ließen auch die Variation des Radius zu, so daß das komplette Strömungsfeld in der Kammer aufgenommen werden konnte.

Um eine Kalibrierung des Anemometers unter realistischen Bedingungen zu ermöglichen, wurde ein Strömungskanal in eine Aluminiumplatte gefräst. Seine Höhe entsprach der Höhe am inneren Rand der Emissionsmeßzelle. Der wesentlich vereinfachte Aufbau ermöglichte eine Berechnung der Luftgeschwindigkeit in der Mitte des Kanals. Mit dieser Vorrichtung konnten die im Innern der FLEC vorliegenden Bedingungen, die eine Luftgeschwindigkeitsmessung sonst unmöglich machen (geringe Höhe für die Konvektion über dem Hitzedraht, verhältnismäßig gut wärmeleitendes Zellenmaterial, Reflexion von Wärmestrahlung durch die polierten Oberflächen), soweit imitiert werden, daß Kalibrierkurven für die einzelnen Anemometerdrähte aufgenommen werden konnten. Den Aufbau und die Dimensionen des Kanals zeigt Abb. 4.7.

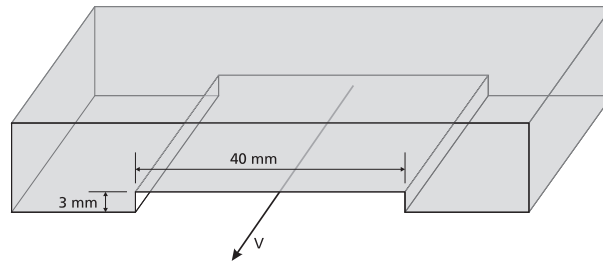


Abbildung 4.7: Aufbau und Maße des Kalibrierkanals.

Der Kanal ließ sich ähnlich der FLEC auf die Anemometerplatte aufsetzen und wurde an das FLEC–Air-Control-Unit angeschlossen. Die Kalibrierung konnte nun im zu messenden Bereich (ggf. auch mit der gewünschten Befeuchtung) durchgeführt werden. Ein Beispiel für die erhaltenen Kalibrierkurven zeigt Abb. 4.8. Für alle Drähte wurden im beobachteten Luftgeschwindigkeitsbereich derartige Kurven aufgenommen, die sich gut mit der Funktion $v = P_1 + P_2\sqrt{\Delta U}$ anpassen ließen. Die Umrechnung der Meßwerte erfolgte dann mit der angefitzten Funktion.

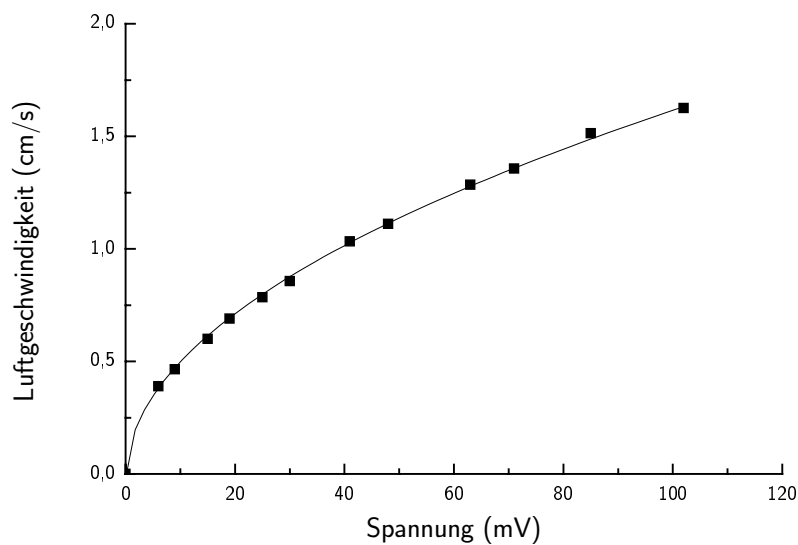


Abbildung 4.8: Kalibrierdaten eines Hitzedrahtes. Die angefitzte Funktion mit $P_1 = -0.0192$ cm/s und $P_2 = 0.163$ cm/(s mV $^{\frac{1}{2}}$) ist als Linie dargestellt.

4.2.3 Luftgeschwindigkeiten an der Probenoberfläche

Um die Luftgeschwindigkeit in unmittelbarer Nähe der Probenoberfläche messen zu können, wurden zwei Ansätze verfolgt:

- Zunächst wurde in die Gipskarton-Probenplatte ein Loch von der Größe des Anemometer-Meßkopfes gebohrt. Durch dieses konnte der Meßkopf durch die Platte geführt werden, um die Luftgeschwindigkeit auf der anderen Plattenseite zu bestimmen. Der Abstand des Hitzedrahtes von der Oberfläche konnte so leicht variiert werden, allerdings war durch die Größe des Meßkopfes eine Beeinflussung der Messung nicht auszuschließen.
- Ein für diesen Zweck aufgebautes Hitzedrahtanemometer, bei dem der Hitzedraht von zwei dünnen Metallstangen gehalten wurde, ließ sich durch zwei Bohrungen in der Probenplatte bis zum Aufliegen des Meßdrahtes an die Oberfläche bewegen. Hiermit konnten auch Messungen im Bereich $< 5\text{mm}$ vorgenommen werden. Schema 4.9 zeigt den Aufbau des Gerätes.

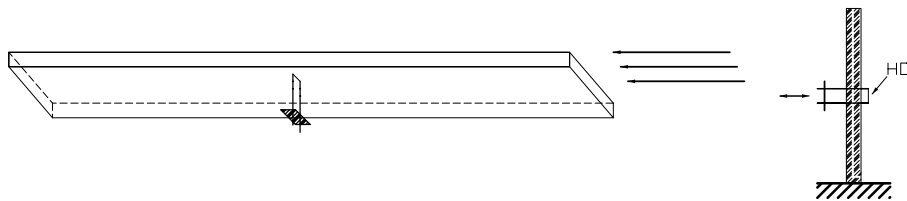


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung der Luftgeschwindigkeitsmessungen an der Probenoberfläche. Der Hitzedraht ist mit HD markiert.

Während die Messungen mit dem kommerziellen Anemometer absolute Meßdaten lieferten, mußte das aufgebaute Hitzedrahtanemometer zunächst kalibriert werden. Da bei den Experimenten die absolute Geschwindigkeit an der Probenoberfläche nicht von großer Relevanz war, sondern vor allem die relative Verringerung gegenüber den Luftgeschwindigkeiten in der Kammer interessierte, wurde auf eine absolute Kalibrierung in einem Strömungskanal verzichtet. Mit der Annahme, daß die Energieabführung vom Hitzedraht durch Konvektion (und damit proportional zur Strömungsgeschwindigkeit v) und durch Wärmestrahlung / Ableitung (c) über die Hitzedrähte erfolgt, gilt:

$$E = v + c$$

mit

$$E = \frac{U^2}{R} \quad \text{und} \quad \text{daher} \quad v = R \cdot U^2 + c$$

Zwei Luftgeschwindigkeiten sind bekannt: $v_{(x=0)} = 0$ und $v_{(x \rightarrow \infty)} = 3.805 \text{ m/s}$. Der zweite Wert wurde durch gleichzeitige Messung mit dem kommerziellen Anemometer im Abstand von 20 mm von der Platte ermittelt.

Damit lassen sich R und c bestimmen und eine Kalibrierfunktion

$$v = -457.9 \cdot U^2 + 26.068$$

aufstellen, bei der U in mV eingesetzt und v in m/s erhalten wird. Mit dieser Funktion ist wegen der zugrundeliegenden Annahmen eine Angabe von absoluten Luftgeschwindigkeitswerten nur eingeschränkt möglich. Der qualitative Verlauf der Luftgeschwindigkeiten an der Probenoberfläche sollte aber richtig wiedergegeben werden.

Ergebnisse und Diskussion

5.1 Die verwendeten Testsubstanzen

Für die systematische Untersuchung von Prüfkammern ist es wichtig, über eine Reihe von Testsubstanzen zu verfügen, die die folgenden Eigenschaften aufweisen:

- Die Testsubstanzen sollten mit den gängigen Probenahme- und Analysetechniken gut identifizierbar und quantifizierbar sein.
- Sie sollten unter den benutzten klimatischen Bedingungen nicht reagieren oder umlagern.
- Um Interferenzen mit möglichen Kammerblindwerten zu vermeiden, sollten die Testsubstanzen deutlich von den häufig zu findenden VOC unterscheidbar sein.
- Da der Siedepunkt zweifellos einen großen Einfluß auf das Verhalten von Substanzen in Emissionsprüfkammern hat, sollte die Substanzreihe über einen kleinen Siedebereich verfügen, auf der anderen Seite aber hohe Varianz bei anderen Stoffeigenschaften haben, damit deren Einfluß auf Kammerkonzentrationsverläufe nachvollziehbar wird. Dabei sollte der Siedebereich durchaus hoch, aber noch in der Region innenlufttypischer VOC liegen.

Ausgewählt wurden 20 halogenierte Aromaten mit drei kompletten Isomerenreihen. Sie unterscheiden sich in der Anzahl und Art der Halogenatome und im Substitutionsmuster, so daß eine gute Varianz der Stoffeigenschaften gewährleistet ist. Die Substanzen siedeten im Bereich zwischen 173 °C und 226 °C und waren in Reinheiten > 99% beschaffbar.

5.2 Gaschromatographische Methodenentwicklung

Da im Laufe dieser Arbeit eine große Zahl von Probenahmeröhrchen vermessen werden mußte, war die Erstellung kurzer, leistungsfähiger Temperaturprogramme ein wesentlicher Aspekt. Um eine zügige Analyse der beladenen Röhrchen zu gewährleisten, wurde die automatische Quantifizierung der HP MSChemStation Software (G1701A 00.00) benutzt, um jedes Gaschromatogramm direkt nach der Messung auszuwerten. Aufgrund der zu erwartenden Trennprobleme der Halogenaromatenmischung wurde von vornherein eine Quantifizierung über Einzelionenstromchromatogramme angestrebt. Dafür extrahiert die Software im gewünschten Retentionszeitbereich ein Target-Ion-Chromatogramm und bis zu drei Qualifier-Ion-Chromatogramme. Der Peak im Target-Ion-Chromatogramm wird integriert, die dazugehörige Konzentration über eine Kalibrierfunktion errechnet und in das Report-Formular übertragen. Anschließend wird überprüft, ob die Qualifier-Ion-Flächen im erwarteten Verhältnis zur Target-Ion-Fläche stehen.

Mit dieser Methode ist eine sichere Quantifizierung auch bei sich stark überlagernden Substanzpeaks möglich, solange diese verschiedene Fragment-Ionen aufweisen. Auch eine „Nachführung“ sich verändernder Retentionszeiten ist möglich, indem die Retentionszeit automatisch auf den Mittelwert der aktuellen und der gespeicherten Retentionszeit gesetzt wird.

5.2.1 Trennung der Halogenaromatenmischung

Die Mischung von 20 Halogenaromaten mit Siedepunkten im Bereich zwischen 173 °C (1,3-Dichlorbenzol) und 225.9 °C (1,2-Dibrombenzol) erforderte ein sehr spezielles Temperaturprogramm, da zum einen die sehr ähnlichen Substanzen ausreichend getrennt werden mußten, zum anderen aber die große Probenzahl ein möglichst kurzes Programm notwendig machte. Es waren zunächst mehrere Optimierungsschritte erforderlich, um von einem 60-minütigen Programm mit ausreichender Trennung zu einer Methode zu kommen, die in 34 Minuten eine sichere Quantifizierung erlaubte. Hiermit waren jedoch zunächst nur Experimente mit 5 Halogenaromaten gleichzeitig möglich, da andernfalls bei höheren Konzentrationen ($>800 \mu\text{g}/\text{m}^3$) die Quantifizierung einiger Isomere versagte. Erst eine weitere Optimierung über sieben Schritte ermöglichte die gleichzeitige Quan-

tifizierung aller Halogenaromaten im gewünschten Konzentrationsbereich. Die Laufzeit konnte auf 30 Minuten verkürzt werden. Die komplette Methode mit Temperaturprogramm und den verwendeten Ionen ist in Abschnitt 3.3.2 auf Seite 18 angegeben.

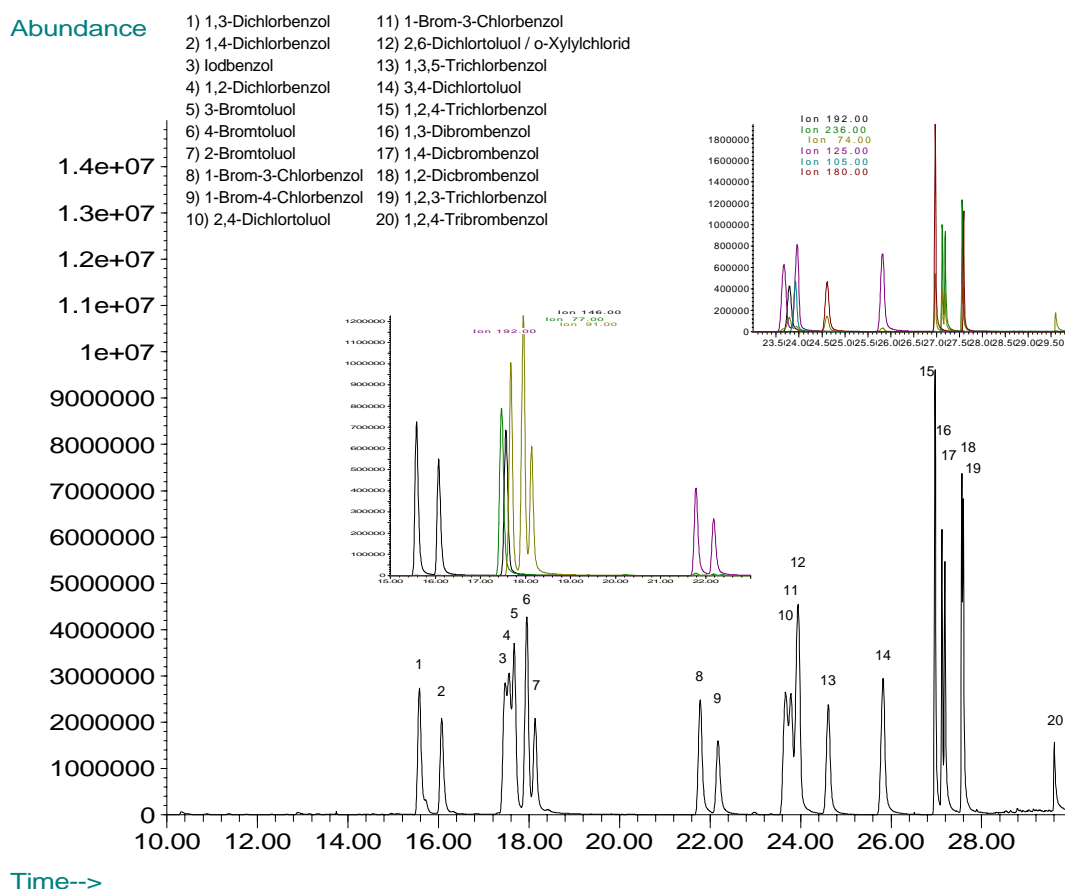


Abbildung 5.1: Gaschromatogramm des Halogenaromatenstandards. Die Insets zeigen extrahierte Teilionenstromchromatogramme.

Obwohl sich im TIC (Total Ion Chromatogramme) viele Peaks überlagern, kann man anhand der Einzelionenchromatogramme erkennen, daß durch die Auswahl der Ionen eine Quantifizierung der Substanzen möglich ist. Bei einigen Isomeren, z.B. 4-Bromtoluol (6) und 2-Bromtoluol (7), ist allerdings keine Basislinientrennung erreichbar, hier mußten die Integrationsparameter so optimiert werden, daß trotz unterschiedlicher Konzentrationen der Peak mit der richtigen Retentionszeit auch der passenden Substanz zugeordnet wird. Für die generelle Substanzidentifikation bei mehr als einem Peak im Integrationsfenster

wurde nach Extraktion des Target-Ions zunächst die richtige Retentionszeit berücksichtigt. Die richtigen Verhältnisse der Qualifier-Ionen waren bei den Isomeren sehr ähnlich, so daß sie bei der Auswahl des richtigen Peaks von untergeordneter Bedeutung waren.

5.2.2 Trennung der VOC-Mischung

Im Gegensatz zur Halogenaromatenmischung war die gaschromatographische Trennung der 17 VOC einfach durchzuführen. Durch den weiten Siedebereich von 100 °C (Methacrylsäuremethylester) bis 283 °C (Dimethylphthalat) ließ sich eine für die Quantifizierung ausreichende Trennung in drei Optimierungsschritten erreichen. Das resultierende Temperaturprogramm war 14 min lang.

5.3 Validierung der eingesetzten Methoden

5.3.1 Probenahmeverfahren

Für Prüfkammerexperimente ist eine aktive Probenahme notwendig. Die passiven Verfahren (Diffusionskappe auf Adsorptionsröhrchen, Passivsammler u.ä.) bieten weder die gewünschte Zeitauflösung noch eine angemessene Reproduzierbarkeit.

Bei der aktiven Probenahme wird ein definiertes Volumen der Kammerluft durch das Adsorptionsröhrchen geleitet, und die in der Luft enthaltenen Substanzen werden vom Adsorbens zurückgehalten. Der kritische Parameter einer solchen Probenahme ist die genaue Bestimmung des Luftvolumens. Vor Beginn der Experimente wurden drei Verfahren auf ihre Eignung getestet:

- **Probenahme mit Pumpe und Gasuhr**

Bei diesem Verfahren wird die mit einer Membranpumpe durch das Tenaxröhrchen gesaugte Luft zur Volumenbestimmung durch eine Gasuhr geführt. Die Genauigkeit der Probenahme wird durch die Dichtigkeit aller Schlauchverbindungen und die Genauigkeit der Gasuhr bestimmt. Der Vorteil der Technik liegt ohne Zweifel in der Flexibilität der Probenahme – je nach experimenteller Anforderung kann hier das Probevolumen variiert werden.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente hatte das Verfahren allerdings zwei gravierende Nachteile: Bei kleinen Probenahmevervolumen von 0.5 – 1 l machte sich eine Eigenart der Gasuhren unangenehm bemerkbar; eine Art Hysterese, also ein verzögertes Anlaufen der Uhr bei Beginn der Probenahme und

ein Nachlaufen nach Abschalten der Pumpe brachten einen Fehler in die Probenahme, der bei den sonst üblichen, größeren Probenahmeverolumen nicht auftrat. Durch kontinuierliches Betreiben der Pumpe konnte der Effekt zwar ausgeschaltet werden, das Anschließen der Adsorptionsröhrchen bei Nulldurchgang der Uhr war aber nicht minder fehlerträchtig.

Der zweite Nachteil war die schwierige Reproduzierbarkeit identischer Probenahmeverolumina. Für die automatische gaschromatographische Analyse war es von großer Wichtigkeit, daß ein einmal bestimmtes Probenahmeverolumen bei 30 – 60 Proben mit guter Reproduzierbarkeit aus der Prüfkammer entnommen werden konnte. Variierende Volumina hätten eine Umrechnung jedes einzelnen Analysenwertes erforderlich gemacht.

- **Probenahme mit Pumpe und Strömungswiderstand**

Als zweites Verfahren wurde die Probenahme mit einem 30 ml/min–Strömungswiderstand und einer Membranpumpe überprüft. Dabei erfolgt die Festlegung des Probenahmeverolumens über die Probenahmedauer. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der einfachen Meßbarkeit der Zeit (verglichen mit dem Gasvolumen) und der Möglichkeit, durch Einsatz einer Zeitschaltuhr reproduzierbare Probenvolumen zu entnehmen.

Die Technik wies allerdings von den getesteten Verfahren die mit Abstand schlechteste Reproduzierbarkeit auf: Schwankungen des Vordrucks schienen sich ebenso auf das Probenahmeverolumen auszuwirken wie die unterschiedlichen Packungsdichten der Tenaxrohre. Bei 33.3 min Probenahme und 6 Proben wurden Abweichungen von über 30 % des Sollwertes festgestellt. Zudem enthielten die am Widerstand montierten Anschlußschläuche große Mengen von Zusatzstoffen (insbesondere Phthalate und deren Hydrolyseprodukte), die trotz der Anbringung des Strömungswiderstandes *hinter* dem Tenaxrohr in jeder Probe zu finden waren. Auch das Ersetzen der Kunststoffschläuche durch Teflonschläuche beseitigte das Problem nicht. Anscheinend hatte die Füllung des Widerstandes schon ausreichende Mengen der Verunreinigung aufgenommen.

- **Probenahme mit Tropftrichter**

Bei dieser Technik wird eine eingewogene Wassermenge mit der gewünschten Probenahmegeschwindigkeit aus einem Tropftrichter in ein Auffanggefäß tropfen gelassen (siehe Abb. 3.1, S. 17). Die dabei einströmende Luft wird durch das Tenaxrohr

geführt. Der Vorteil der Methode liegt in der hervorragenden Reproduzierbarkeit des Probenahmevolumens. Die Bedienung ist einfach, Ablesefehler werden ausgeschlossen. Die Wiederholbarkeit kann nur durch Temperaturänderungen und Wasserverlust (Verdampfung, unvollständiges Ablaufen) beeinträchtigt werden, diese Parameter sind aber gut kontrollierbar. Der Volumenfehler bei Raumtemperatur liegt auch bei häufiger Probenahme mit einer Wasserfüllung unter 1 %.

Die für die durchgeführten Experimente wichtige gute Reproduzierbarkeit, das feste Probenahmevolumen und die erreichbare hohe Zeitauflösung prädestinierten die Probenahme mit dem Tropftrichter. Die Tatsache, daß wesentliche Fehlerquellen bei der Probenahme durch dieses Verfahren vermieden werden, und die Möglichkeit, ggf. nach einer Probenahme das gezogene Volumen durch Rückwägung bestimmen zu können, machen die Methode gerade bei einer großen Anzahl von Proben interessant.

5.3.2 Bestimmungsgrenzen der eingesetzten Verfahren

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wurde mit Konzentrationen im Bereich $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis ca. $2 \text{ mg}/\text{m}^3$ gearbeitet. Die gaschromatographische Quantifizierung in diesem Bereich ist an sich nicht problematisch, insbesondere, wenn extrahierte Teilionenstromchromatogramme verwendet werden. Allerdings kann die Kombination von Probenahme, Thermodesorption und anschließender GC/MS-Quantifizierung durch die bei jedem Schritt möglichen Blindwerte zu einer Bestimmungsgrenze weit über der mit der Standardabweichung des Grundrauschens berechenbaren führen. Daher wurde auf die Festlegung der gaschromatographischen Bestimmungsgrenze völlig verzichtet und stattdessen ein Experiment durchgeführt, bei dem aus der dynamisch betriebenen, leeren 23.5l-Kammer über drei Tage 25 Proben genommen wurden. Diese Proben wurden unter denselben Bedingungen wie bei anderen Experimenten vermessen und automatisch quantifiziert. Anhand der Ergebnisse konnte nun überprüft werden, ob die gewünschte Genauigkeit im Bereich von ca. 5 ng absolut pro Röhrchen (bei 1 l Probenahmevolumen entspricht das $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) unter diesen Bedingungen auch erzielt werden konnte.

Die Auswertung erfolgte in der Form, daß die Reportangabe „Peak not found“ als 0.0 ng interpretiert wurde. Von null abweichende Konzentrationen wurden wie ausgegeben erfaßt. Daraus konnte für jede Substanz eine Standardabweichung des *gemessenen Kammerblindwertes* errechnet werden, die zudem die Ungenauigkeiten aller dazwischen liegenden Schritte enthält, also die reale Bestimmungsgrenze des gesamten Verfahrens

darstellt. Standardabweichung und Mittelwert für jede Substanz zeigt die Abbildung 5.2, die Zahlenwerte sind in Tabelle 6.1, Seite 159 im Anhang aufgeführt.

Die negativen Konzentrationsangaben kommen dadurch zustande, daß neben den drei Standards zur Kalibrierung ein leeres Tenaxrohr zur Festlegung des Nullpunktes gemessen wurde. War das Grundrauschen in dieser Nullprobe größer als in den damit quantifizierten Blindwerten, so kam es zur Berechnung einer negativen Konzentration. Obwohl physikalisch unsinnig, muß sie bei diesem Versuch mit erfaßt werden, denn bei der Vermessung normaler Proben würde die dort angegebene Konzentration um den Betrag der hier bestimmten negativen Abweichung vermindert werden.

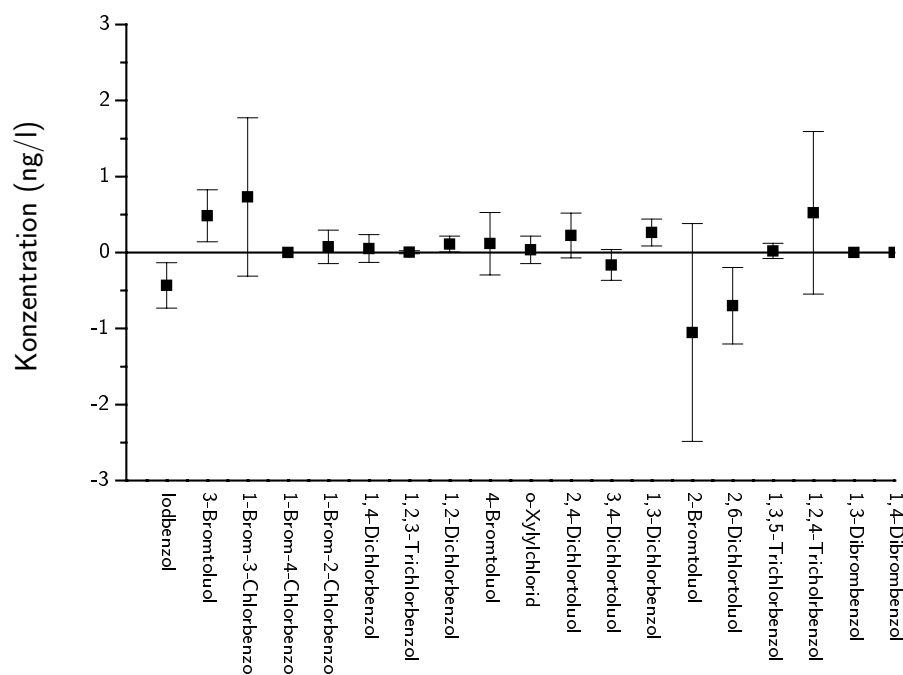


Abbildung 5.2: Mittelwert und Standardabweichungen von 25 Kammermessungen.

Insgesamt bewegten sich die Abweichungen im erwarteten Bereich. Die für die Experimente benutzten Anfangskonzentrationen liegen um zwei bis drei Zehnerpotenzen über der Standardabweichung der hier gemessenen Kammerblindwerte. Bei Abklingversuchen können auch Konzentrationen unter 10 ng absolut noch mit akzeptabler Sicherheit bestimmt werden. Drei der Substanzen wurden von der automatischen Quantifizierung in keiner der Messungen gefunden, eine Angabe der Standardabweichung ist hier also nicht

möglich - der Gegenüberstellung ihrer Kalibriergeraden mit denen strukturell ähnlicher Substanzen der Mischung zeigt aber eine vergleichbare Empfindlichkeit, so daß auch diese Stoffe mit einer entsprechenden Genauigkeit bestimmt werden können.

5.3.3 Durchbruchversuche

Jedes Adsorbens hat nur eine endliche Kapazität zur Adsorption einer Substanz. Deswegen ist durch entsprechende Experimente sicherzustellen, daß die gesamte im Probenahmevolumen enthaltene Substanzmenge auch von dem Adsorbens zurückgehalten werden kann. Ist das nicht der Fall, so muß entweder das Probenahmevolumen verringert werden (Verringerung der Empfindlichkeit) oder ein anderes Adsorbens benutzt werden.

Zur Überprüfung wird eine Kammerkonzentration eingestellt, die deutlich über der normalerweise benutzten liegt, und die übliche Probenahmemenge entnommen. Dem Probenahmeröhrchen ist dabei ein zweites nachgeschaltet, so daß Substanzen, die das erste Röhrchen durchqueren konnten, sicher im zweiten gesammelt werden. Die Abbildung 5.3 zeigt die Chromatogramme des ersten und zweiten Röhrchens beim Durchbruchversuch mit dem VOC-Gemisch. Die Kammerkonzentration des Substanzgemischs war sehr hoch eingestellt (Konzentration von Methacrylsäuremethylester bei $4000 \mu\text{g}/\text{m}^3$), zudem betrug die Kammertemperatur bei der Messung 100°C .

Die Kombination aus hoher Konzentration und hoher Kammertemperatur verursachte keinen quantifizierbaren Durchbruch der Substanzen. Auch die leichtflüchtigen Lösemittekomponenten wurden vollständig zurückgehalten. Die Wiederholung des Experimentes mit der Halogenaromatenmischung führte zu demselben Ergebnis.

5.3.4 Zudosierung von Substanzen

Um das dynamische Verhalten von Emissionsprüfkammern studieren zu können, muß die Zugabe der gewünschten Menge einer Substanz für den zu beobachtenden Zeitraum konstant erfolgen. Ist die Zudosierung nicht ausreichend konstant, so ist nicht nur die Bestimmung einer Ausgleichskonzentration unmöglich, sondern der Anstieg der Konzentration in der Kammer wird zudem durch die Schwankungen der Zudosierung überlagert. Deshalb ist für den Vergleich von Prüfkammern unter dynamischen Bedingungen die Zudosierung der Testsubstanzen von außerordentlicher Wichtigkeit. Um mit realistischen Substanzkonzentrationen experimentieren zu können, ist es allerdings notwendig, Verbindungen in Mikrogrammengen in die Kammer zu bringen.

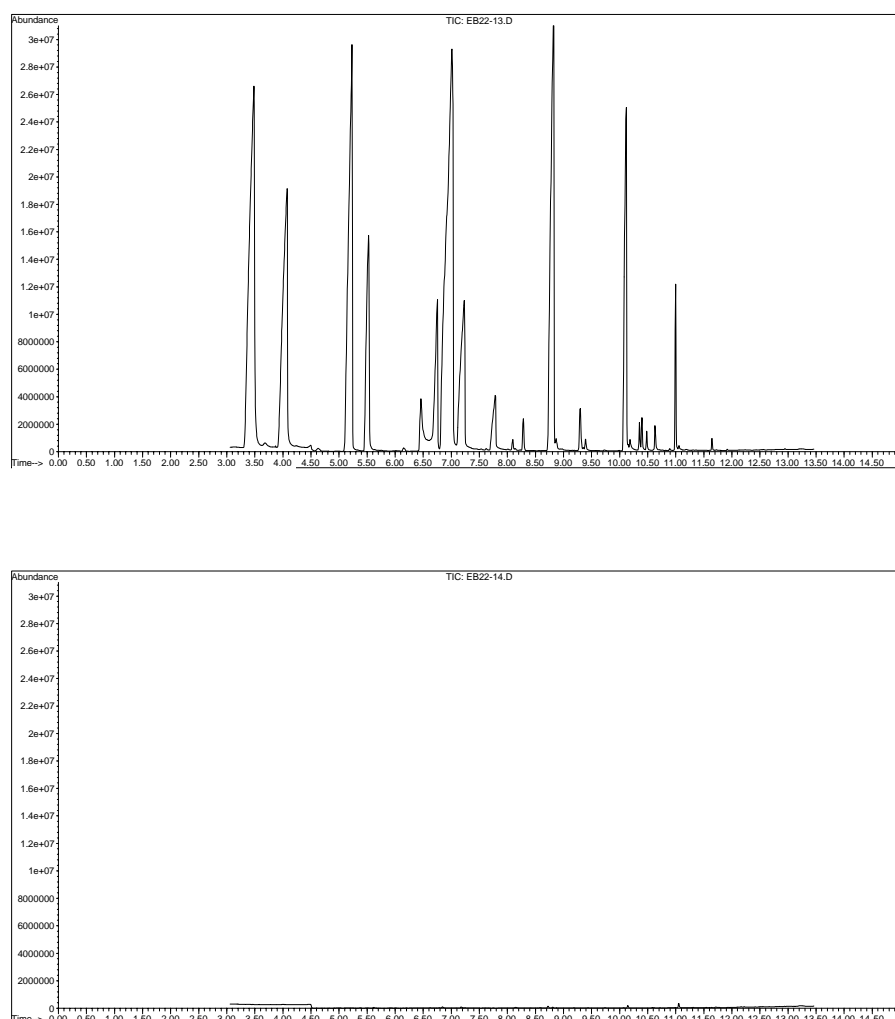


Abbildung 5.3: Durchbruchversuch mit dem VOC-Gemisch. Gezeigt sind die Gaschromatogramme des ersten (oben) und des zweiten (unten) Röhrchens.

Eine Möglichkeit, Substanzen in diesen Mengen definiert einzubringen, ist die Herstellung einer ausreichend verdünnten Lösung, die dann in Mikrolitermengen in die Kammer injiziert wird. Nachteilig an dieser Vorgehensweise ist, daß auf diesem Wege eine Kammerantwort erhalten wird, bei der sich der Anstieg der Konzentration (durch Verdampfen der Substanzen und die Vermischung) und das Abklingen (durch den Luftwechsel bewirkter Austrag der Substanzen aus der Kammer) überlagern. Die zeitliche Dauer des Versuchs ist durch die Luftwechselrate vorgegeben; deswegen ist es nicht möglich,

den Einfluß einer langandauernden hohen Konzentration auf das Abklingverhalten zu messen. Ebensowenig kann beim Anstieg mit einer Senke in der Kammer das langsame Erreichen der Ausgleichskonzentration beobachtet werden. Für die Untersuchung von Wandeffekten verbietet sich die Verwendung eines Lösemittels von selbst, es ist nicht auszuschließen, daß das in viel höherer Konzentration vorliegende Solvens einen Großteil der adsorbierenden Oberflächen belegt.

Eine neue, vielversprechende Technik zur Aufgabe kleinster Substanzmengen ist die Verwendung von Mikropumpen nach dem BubbleJet-Prinzip (SZIELE ET AL., 1994). Dabei wird ein sehr kleiner, mit der Testflüssigkeit gefüllter Pumpenraum durch ein piezoelektrisches Element schnell verkleinert und dadurch ein nur wenige Nanoliter großer Tropfen herausgeschleudert. Die Menge der Tropfen pro Minute kann durch die Frequenz der benutzten Hochspannungspulse eingestellt werden. Ist die Tropfengröße bekannt, so kann die im kontinuierlichen Betrieb erreichte Konzentration berechnet werden. Erste Ergebnisse der Benutzung eines solchen Gerätes für Prüfkammeruntersuchungen sind bei MEININGHAUS ET AL. (1997) zu finden.

Die Zudosierung mit Hilfe von Emissionsgefäßen wird, ähnlich wie andere auf Diffusionskontrolle aufbauende Verfahren (SCHOENE AND STEINHANSES, 1989; ZANELLA, 1994), häufig zur Validierung von Prüfkammern und zur Zugabe von internen Standards benutzt. Ein Emissionsgefäß ist ein mit der gewünschten Reinsubstanz gefülltes Vorratsgefäß. Der Übergang des dort langsam verdampfenden Stoffes in die Kammerluft geschieht über eine Diffusionskapillare. Im Idealfall wird die austretende Substanzmenge von Durchmesser und Länge der Kapillare bestimmt und kann über die Fick'schen Gesetze berechnet werden. Die Benutzung solcher Gefäße ist z.B. bei SOLLINGER (1992) beschrieben.

Bei Experimenten mit Emissionsgefäßen stellte sich allerdings schnell heraus, daß die emittierte Substanzmenge stark von den Umgebungseinflüssen abhängig war. So hatte die Veränderung der Temperatur um 1 °C schon einen starken Einfluß auf die Emissionsrate. Nach Bewegen eines Gefäßes emittierte dieses für mehrere Tage nicht mehr konstant, ebenso führten Luftströmungen über der Kapillare offensichtlich zu einem Ausstrag von Substanzdampf, so daß die Gefäße nicht in der Kammer untergebracht werden konnten. Zudem waren sehr weite Kapillaren zur Erzeugung ausreichender Emissionen der Halogenaromaten nötig, was die Probleme mit konvektivem Substanzdampfaustrag weiter verschärfte und die Methode für die hier durchgeführten Experimente untauglich machte.

Mit gutem Erfolg hingegen konnte gerade bei den Halogenaromaten das Befeuchterprin-

zip eingesetzt werden, bei dem in zwei hintereinander geschalteten Vorratsgefäßen ein geringer Gasstrom durch die Substanz geführt wird und im gewünschten Verhältnis mit der Kammerzuluft gemischt wird. Kleine Gasströme lassen sich mit Nadelventilen für die Gaschromatographie sehr genau und mit guter Langzeitstabilität einstellen, so daß die Temperatur der Vorratsgefäße der einzige Parameter ist, der bei einem solchen Aufbau konstant gehalten werden muß. Da auch Substanzmischungen in den Vorratsgefäßen vorgelegt werden können, ist die gleichzeitige Zudosierung von mehreren Substanzen ähnlichen Siedepunkts möglich.

Die Anpassungen des Prinzips für die einzelnen Prüfkammern sind in Abschnitt 4.1 vorgestellt, Konzentrations-Zeit-Diagramme der zudosierten Substanzen in der Zuluft der 23.5l-Kammer zeigt Abbildung 5.4.

Um auch Substanzen mit unterschiedlichen Siedepunkten aufgeben zu können, wurde jedes Aufgabegerät mit zwei Nadelventilen (und damit zwei Zudosierströmen) betrieben. Die Substanzen wurden nach Siedepunkten gruppiert und die Mischung mit niedrigem Siedebereich auch mit kleinem Zudosierstrom zugegeben. In einigen Experimenten wurde das richtige Verhältnis der Zudosierströme ermittelt um ähnliche Substanzkonzentrationen in der Zuluft zu bekommen. Soweit nicht anders angegeben, betrug der Zudosierstrom für 1m³-Kammern:

- 15 ml/min (leichtflüchtige Halogenaromaten)
- 30 ml/min (schwerflüchtige Halogenaromaten)
- 2 ml/min (leichtflüchtige VOC)
- 10 ml/min (schwerflüchtige VOC)

Bei der 23.5l-Kammer lagen die Zudosierströme entsprechend niedrig, hier wurden

- 0.5 ml/min (leichtflüchtige Halogenaromaten)
- 1 ml/min (schwerflüchtige Halogenaromaten)
- 0.1 ml/min (leichtflüchtige VOC)
- 0.3 ml/min (schwerflüchtige VOC)

benutzt. Nach jedem Experiment wurden die Gefäße mit neuen Substanzgemischen befüllt, da mit einer Abreicherung der leichtflüchtigen Komponenten im Gemisch gerechnet werden mußte.

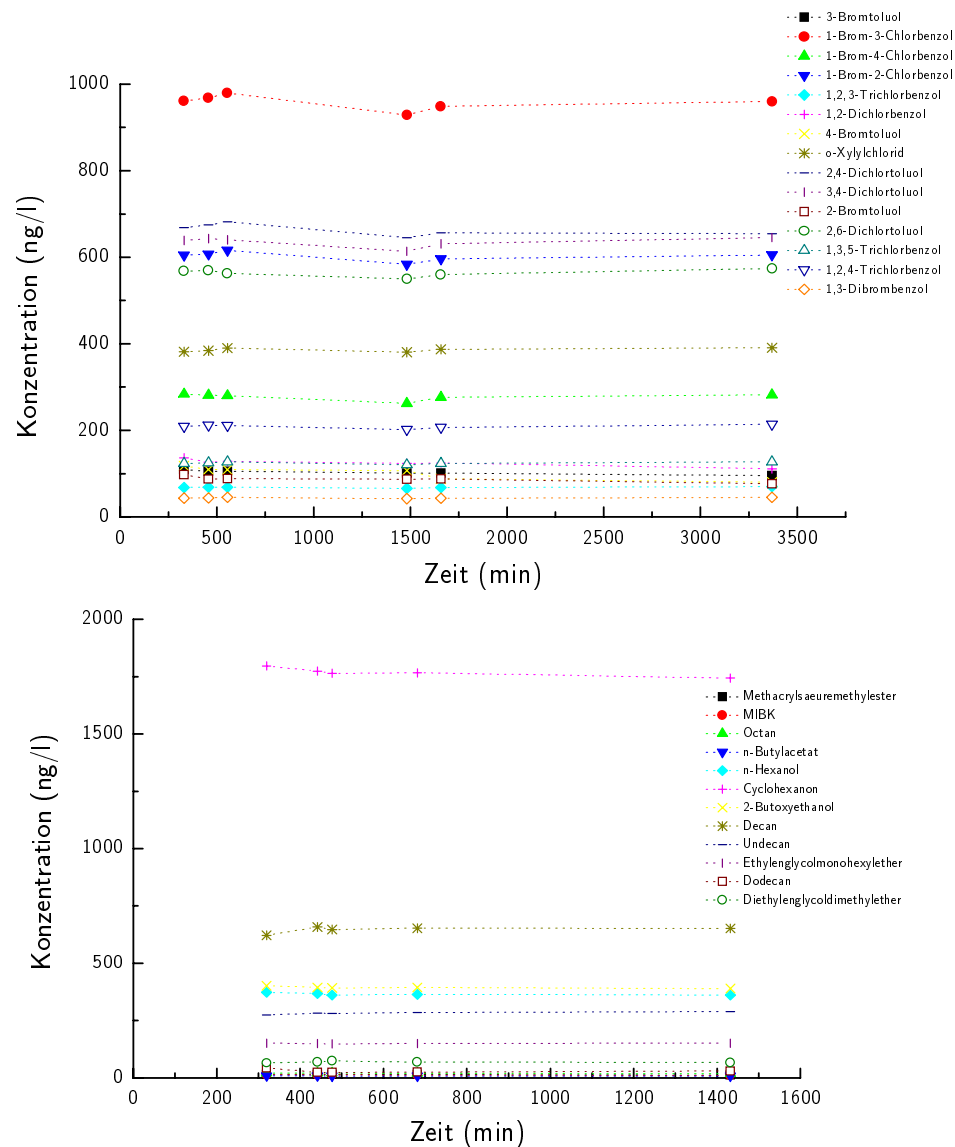


Abbildung 5.4: Konstanz der Zudosierung bei der 23.5l-Kammer.

5.3.5 Reproduzierbarkeit der Experimente

Da eine Vielzahl von Kammerversuchen miteinander verglichen werden sollte, stellte sich die Frage nach der Reproduzierbarkeit derartiger Experimente. Reproduzierbarkeit in diesem Zusammenhang heißt: Kann bei einem Kammerexperiment mit einer gegebenen Zudoserrate die nach der Zeit t gefundene Konzentration c auch bei einem zweiten, in

einem gewissen Zeitabstand durchgeführten Experiment reproduziert werden?

Um einen eventuellen Einfluß der Luftwechselrate ebenfalls zu erfassen, wurde das folgende Experiment durchgeführt: Die 23.5l-Kammer wurde mit einer Luftwechselrate von 1 h^{-1} betrieben, die Zudosierung eines Gemischs von drei Halogenaromaten aktiviert, nach 100 min wurde die erste Probe genommen. Unmittelbar danach wurde der Luftwechsel auf 2 h^{-1} erhöht und nach 100 min die zweite Probe genommen. Nach diesem Schema wurden vier Proben bei den Luftwechselraten 1, 2, 3, und 4 h^{-1} gesammelt. Jede Erhöhung des Luftwechsels führte bei konstanter Zudosierung zu einer Erniedrigung der Kammerkonzentration.

Das Experiment wurde am folgenden Tag bei genauer Einhaltung des zeitlichen Ablaufs wiederholt. Abbildung 5.5 zeigt die Ergebnisse der beiden Experimente. Zum Vergleich der Messungen wurden die am ersten Tag gemessenen Konzentrationen auf 100 % normiert.

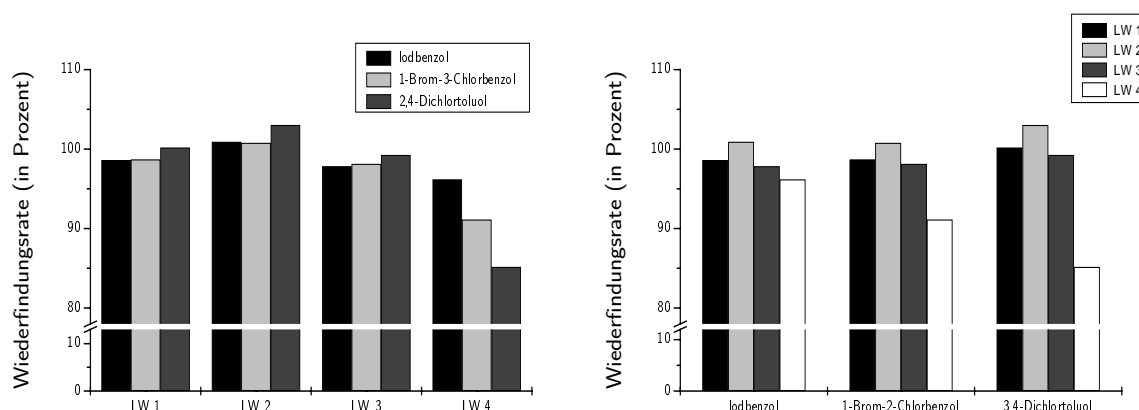


Abbildung 5.5: Reproduzierbarkeit von Kammerversuchen bei verschiedenen Luftwechselraten. Das linke Bild zeigt die Wiederfindungsraten der drei Substanzen bei verschiedenen Luftwechselraten, im rechten Bild ist die Veränderung der Wiederfindung jeder Substanz über die Experimente erkennbar.

Die Reproduzierbarkeit der Experimente ist in Anbetracht der vielen Einflußfaktoren (Schwankungen von Zudosierung oder Luftwechselrate, Ungenauigkeiten bei der Zeit- und Probenahme, Einflüsse der Analytik) ausgesprochen gut. Bei jeder Luftwechselrate wurden für die Testsubstanzen nahe bei 100 % der Vortagskonzentration liegende Werte gemessen (Abb.5.5, links).

Die Zeitspanne bis zur ersten Probenahme (100 min) war so ausgelegt, daß bei einer Luftwechselrate von 1 h^{-1} zu diesem Zeitpunkt noch ein Anstieg der Kammerkonzentration zu erwarten war. Bei den höheren Luftwechselraten hingegen sollte schon die Ausgleichskonzentration erreicht sein. Wäre die Reproduzierbarkeit der Anstiegsphase insgesamt schlechter (stärkere Auswirkung eines Zeitfehlers auf die gefundene Konzentration), so müßten die Abweichungen im jeweils ersten Block von Abb. 5.5 (rechter Graph) wesentlich höher sein als diejenigen bei höheren Luftwechselraten. Dieser Effekt ist aber nicht festzustellen, auch verhältnismäßig schnelle Anstiegsphasen können noch gut reproduziert werden. Die bei größeren Luftwechselraten ansteigenden Abweichungen, insbesondere bei den schwerflüchtigen Substanzen (1-Brom-2-Chlorbenzol, 3,4-Dichlortoluol), sind durch die geringer werdenden Kammerkonzentrationen erklärbar. Bei LW 1 beträgt die Konzentration von 3,4-Dichlortoluol $410 \mu\text{g}/\text{m}^3$, bei LW 4 dagegen nur noch $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Bei der kleinen Konzentration machen sich analytische Fehler stärker bemerkbar.

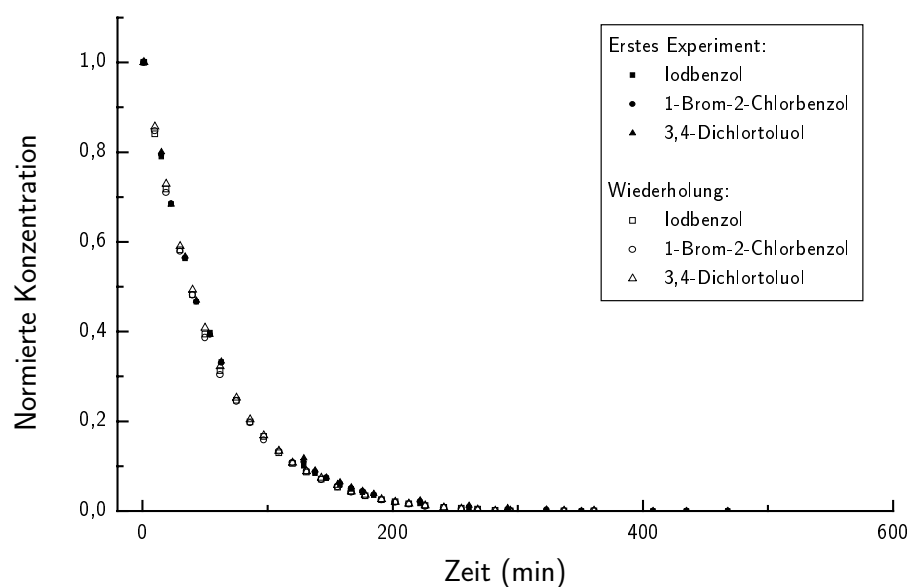


Abbildung 5.6: Reproduzierbarkeit der Kammerexperimente am Beispiel einer kompletten Abklingkurve in der leeren 1m^3 -Edelstahlkammer.

Im Laufe der Experimente konnte die gute Reproduzierbarkeit der Konzentrationsverläufe bestätigt werden. Die Abbildung 5.6 zeigt die Konzentrationsdaten für die drei

Substanzen, die in der 1m³-Edelstahlkammer aufgenommen wurden. Ein Wiederholungsexperiment wurde 10 Tage später durchgeführt, in der Zwischenzeit wurde die Kammer für andere Messungen benutzt. Die Daten des Experimentes und der Wiederholung sind zur besseren Vergleichbarkeit normiert ($c = c/c_0$), da die Anfangskonzentrationen für das Wiederholungsexperiment verdoppelt wurden.

5.4 Luftgeschwindigkeiten in den untersuchten Kammern

In Innenräumen treten Luftgeschwindigkeiten zwischen 0.1 und 0.15 m/s auf (GIRMAN, 1993), die für eine Simulation der Innenraumverhältnisse in Prüfkammern zumindest im Bereich von 0.1 bis 0.3 m/s eingehalten werden sollten (CEC, 1991). Andererseits ist bei diesen mittleren Geschwindigkeiten eine vollständige Durchmischung des Prüfraums nicht immer gewährleistet, so daß Prüfungen häufig bei Luftgeschwindigkeiten größer als 0.5 m/s durchgeführt werden.

Da die Dicke der Diffusionsschicht an einem Festkörper von der Luftgeschwindigkeit und der Art der Strömung (laminar/turbulent) abhängig ist, kann die Strömungsführung in einer Prüfkammer einen meßbaren Einfluß auf die VOC-Konzentrationen haben (ZHANG ET AL., 1996; GUO ET AL., 1996). Deswegen ist die genaue Kenntnis der Strömungsführung in der Kammer für die Validierung wichtig.

5.4.1 1m³-Glaskammer

Durchführung der Messungen

Die Luftgeschwindigkeiten in der leeren 1m³-Glaskammer wurden mit einem kommerziellen Hitzedrahtanemometer vermessen. Meßgerät und Datenerfassungssystem befanden sich außerhalb der Kammer und waren mit dem an einem Stativ befestigten Meßkopf durch die Deckeldichtung verbunden. Alle Messungen wurden an der verschlossenen Kammer vorgenommen.

Strömungsfeld

Der Axiallüfter in der 1m³-Glaskammer erzeugt hohe Luftgeschwindigkeiten mit einem ausgeprägten Turbulenzanteil (siehe Abbildung 5.7). Eine klare Hauptströmungsrichtung ist nur in der Nähe des Walzenlüfters zu finden. Der hohe Turbulenzanteil läßt an den

meisten Meßpunkten auch bei deutlich verlängerten Meßzeiten nur eine eingeschränkte Bestimmung der mittleren Geschwindigkeit zu.

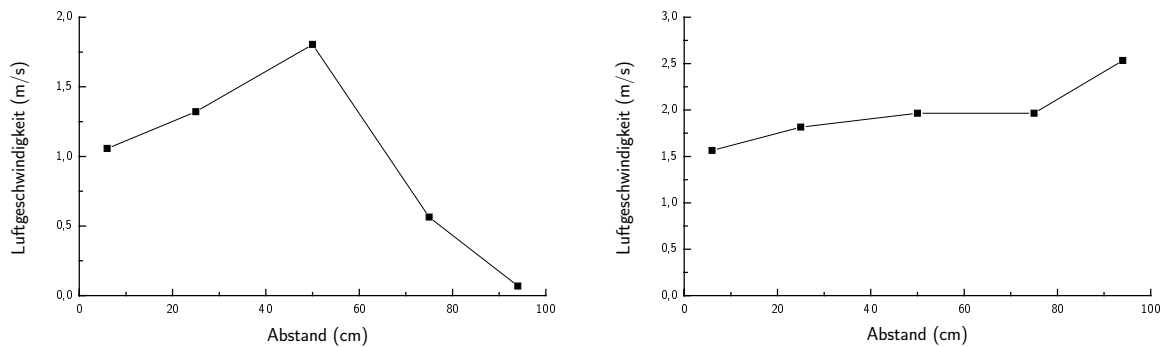


Abbildung 5.7: Luftgeschwindigkeiten in der 1m³-Glaskammer. Das Bild links zeigt die Luftgeschwindigkeiten entlang der Längsachse der Kammer mittig in einem Abstand von 15 cm vom Deckel. Im rechten Bild ist in gleicher Richtung mit einem Abstand von 15 cm zum Boden und 15 cm zur hinteren Wand gemessen worden.

Bewertung

Die 1m³-Glaskammer ist durch hohe Luftgeschwindigkeiten mit einem ausgeprägten turbulenten Anteil gekennzeichnet. Abgesehen von der unmittelbaren Nähe des Lüfters gibt es keine meßbare Hauptströmung. Die Luftgeschwindigkeiten liegen im Bereich um 1.2 m/s, im Umfeld des Lüfters auch darüber. Auch in den Ecken der Kammer sinkt die Geschwindigkeit nur wenig unter 0.7 m/s.

Die stark turbulente Strömung sorgt andererseits für eine gute Durchmischung des Kammerinhaltes. Eine Beeinträchtigung der Durchmischung ist nur bei sehr großen Probenkörpern zu erwarten.

5.4.2 1m³-Edelstahlkammer

Die Messung der Luftgeschwindigkeiten in der leeren 1m³-Edelstahlkammer wurde wie bei der 1m³-Glaskammer vorgenommen. Der ebenfalls an ein Stativ montierte Meßkopf war durch den Probenahmeport des HCE 1000 mit Meßgerät und Datenerfassungssystem verbunden. Alle Messungen wurden an der verschlossenen Kammer vorgenommen.

Strömungsfeld

Zunächst wurde die Verteilung der Luftgeschwindigkeiten in y-Richtung aufgenommen (die Bezeichnung der Achsen ist dem Schema rechts zu entnehmen). Dabei wurden in einem konstanten Abstand zur Rückwand ($z=30$ cm) die Luftgeschwindigkeiten in 5 cm-Schritten vom Boden bis zur Decke der Kammer gemessen. Der Meßkopf befand sich in der horizontalen Kammermitte. Abb 5.8 zeigt die Meßwerte, die jeweils Mittelwerte einer 1-minütigen Messung sind.

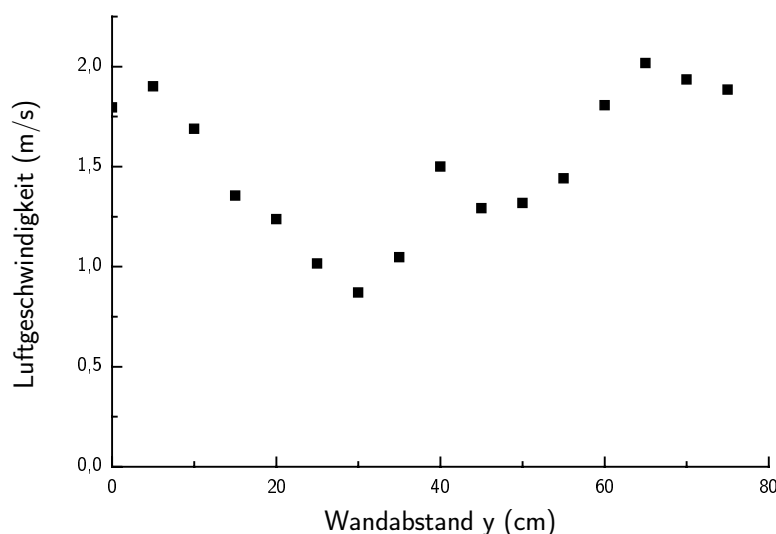
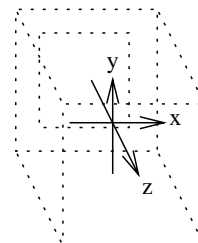


Abbildung 5.8: Luftgeschwindigkeiten in y-Richtung nahe dem Ventilator in der 1m³-Edelstahlkammer ($z=30$ cm).

Es zeigen sich Luftgeschwindigkeiten von ca. 1,5 m/s in der Kammermitte, die zur Wand hin auf Werte um 2 m/s ansteigen. Erst in unmittelbarer Nähe der Wand sinkt die Strömungsgeschwindigkeit wieder.

Ein ähnliches Bild ergibt sich bei der Messung in der Nähe der Frontklappe ($z=155$ cm). Die Luftgeschwindigkeiten sind hier insgesamt niedriger als in Ventilatornähe.

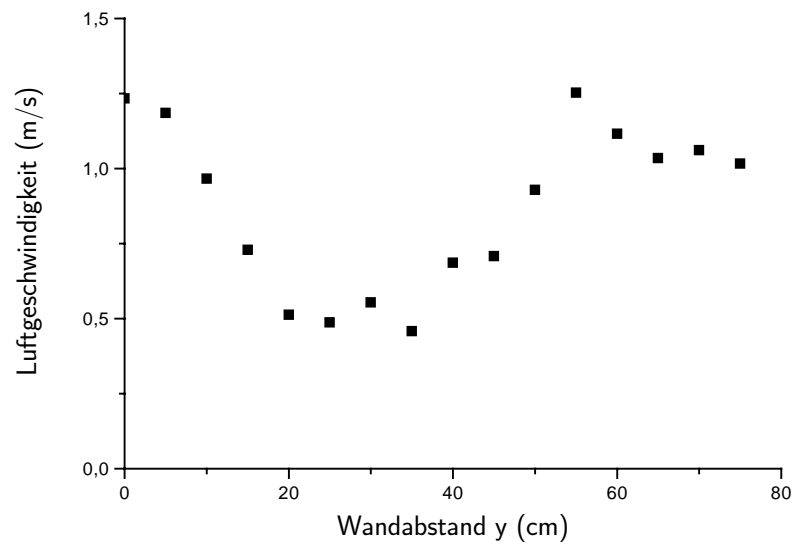


Abbildung 5.9: Luftgeschwindigkeiten in y-Richtung nahe der Frontklappe in der 1m³-Edelstahlkammer (z=155 cm).

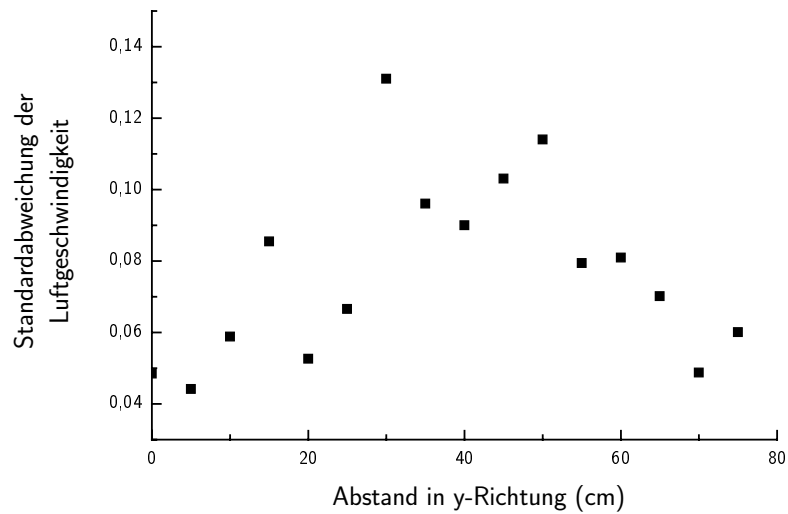


Abbildung 5.10: Turbulenzanteil in y-Richtung nahe der Frontklappe in der 1m³-Edelstahlkammer (z=155 cm).

Entsprechend verhält sich auch der Turbulenzanteil der Strömung. Hier läßt sich ein hoher Turbulenzgrad in der Mitte der Kammer feststellen, der zu den Wänden hin abfällt. Da die Luft vom Lüftungssystem entlang der Wände verteilt, in Kammermitte wieder zurückgeführt wird und die Rückführung nicht durch Luftleitbleche unterstützt wird, ist dieser Verlauf des Turbulenzanteils auch zu erwarten.

In z-Richtung wurde die Luftgeschwindigkeit in 10-cm-Schritten gemessen. Dabei war der Meßkopf horizontal und vertikal zentriert. Die Ergebnisse (Abb. 5.11) zeigen mäßige Luftgeschwindigkeiten unmittelbar vor dem Ventilator, die schnell auf den Maximalwert von 2.1 m/s bei $z = 60$ cm ansteigen und danach fast linear bis auf 1.3 m/s an der Frontklappe sinken.

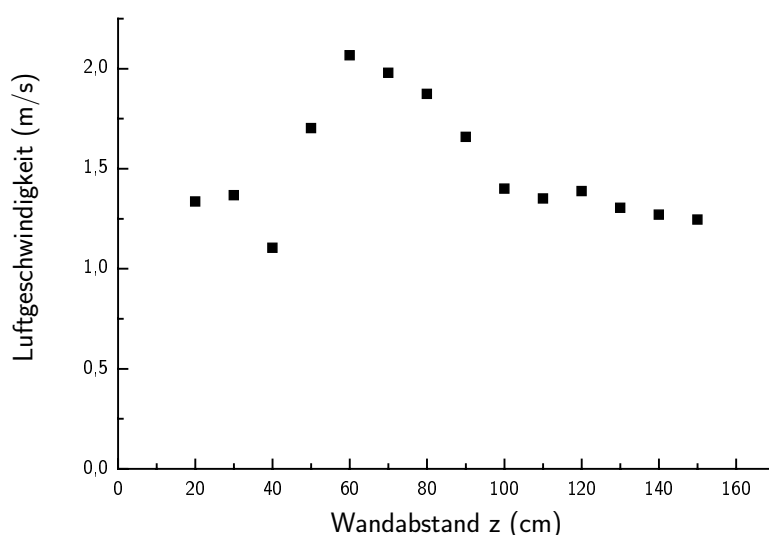


Abbildung 5.11: Luftgeschwindigkeiten in z-Richtung in der 1m³-Edelstahlkammer. Frontklappe bei 155 cm, Ventilator bei 0 cm.

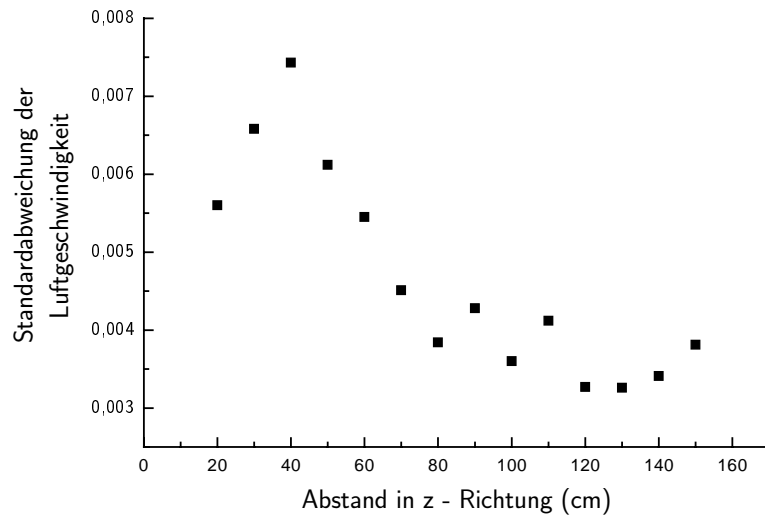


Abbildung 5.12: Turbulenzanteil in z-Richtung in der 1m³-Edelstahlkammer.

Der Verlauf des Turbulenzanteils ist hier sehr ähnlich, im Abstand von 40 cm vom Ventilator wird ein Maximum durchlaufen, zur Klappe hin nimmt zusammen mit der Luftgeschwindigkeit auch der Turbulenzgrad ab.

Diese Ergebnisse und weitere Messungen an Einzelpunkten deuteten auf eine walzenförmige Strömung in der 1m³-Edelstahlkammer hin. Acht in der Kammer angebrachte Fähnchen bestätigten diese Vermutung. Zusammen mit den Luftgeschwindigkeitsmessungen entstand so das Bild einer den Ventilator seitwärts verlassenden, die Kammer auf spiralförmigem Weg durchquerenden Luftströmung, die dann im Zentrum der Kammer zurückgeführt wird.

Der HCE 1000 verfügt, anders als die 1m³-Glaskammer, über eine Luftleiteinrichtung, die für eine Verteilung der Luft entlang der Kammerwände sorgt. Um erkennbar zu machen,

inwieweit diese in der leeren Kammer recht gleichförmige Strömungsführung durch eine Probe beeinflusst wird, wurde eine kleine Kunststoffplatte (20 x 30 cm²) in der Kammermitte montiert. Sie war an einem Stativ drehbar aufgehängt und konnte mit einem Seilzugsystem entweder entlang der Strömungsrichtung oder quer dazu ausgerichtet werden (siehe Abbildung 5.13). Neben der Probenplatte war der Anemometermeßkopf angebracht und die Veränderung der Luftgeschwindigkeit vor und nach einer Drehung wurde mit einem angeschlossenen PC aufgenommen. Die Abbildung 5.14 zeigt, daß sich die Luftgeschwindigkeit *neben* der Platte um 50 % verringert, wenn sie quer zur Hauptströmungsrichtung gedreht wird. Da die Plattenfläche eher klein ist, muß mit noch größeren Veränderungen der Luftgeschwindigkeit in der Kammer bei der Einbringung von üblichen Proben (1 m² Oberfläche) gerechnet werden.

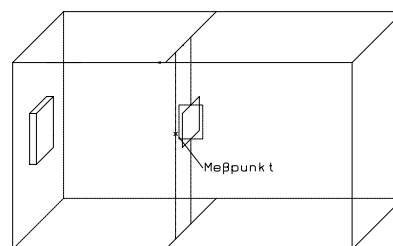


Abbildung 5.13: Position der drehbaren Platte in der Kammer.

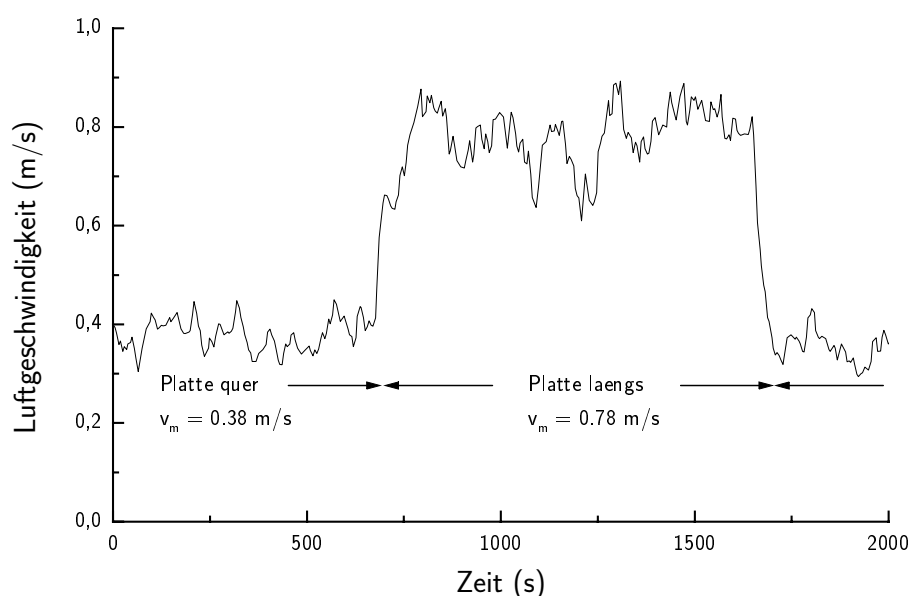


Abbildung 5.14: Veränderungen der Luftgeschwindigkeit beim Drehen der Probenplatte.

Bewertung

Die Strömungsführung in der 1m³-Edelstahlkammer ist wesentlich gleichmäßiger als in der 1m³-Glaskammer, die Luftgeschwindigkeiten liegen aber ähnlich hoch. Der Turbulenzanteil ist gering und die Durchmischung der leeren Kammer gut. Allerdings bringt es die spiralförmige Strömungsführung mit sich, daß der Strömungsverlauf auch durch kleine Hindernisse empfindlich gestört werden kann. Das Absinken der Luftgeschwindigkeit um 50 % neben einer 20 x 30 cm² großen Platte deutet an, daß größere Probenkörper das Strömungsfeld in der Kammer deutlich verändern können. Es ist nicht auszuschließen, daß dabei auch die Durchmischung und die Luftgeschwindigkeiten an der Probenoberfläche beeinträchtigt werden.

5.4.3 23.5l-Glaskammer

Durchführung der Messungen

Die Größe der 23.5l-Glaskammer läßt Luftgeschwindigkeitsmessungen nur in begrenztem Maße zu: Durch einen der seitlichen NS 29-Schliffe kann der Anemometerkopf eingeführt und bis zum Zentrum der Kammer bewegt werden. Die Höhe über dem Kammerboden beträgt dabei 15 cm. Messungen in anderen Höhen sind nur mit Einbauten oder bei geöffnetem Kammerdeckel möglich. Beides scheidet aber wegen einer zu erwartenden beträchtlichen Beeinflussung der Meßgröße aus.

Strömungsfeld

Erwartungsgemäß wurde ein symmetrisches Strömungsfeld gefunden, in dem die Luftgeschwindigkeiten von einem Maximalwert bei $r = 4.5$ cm von 6.5 cm/s zum Rand hin linear bis auf null sinken. In der Kammermitte bleiben die Luftgeschwindigkeiten gering, ein Effekt, der vermutlich auf Verwirbelungen über dem Rührkern zurückzuführen ist.

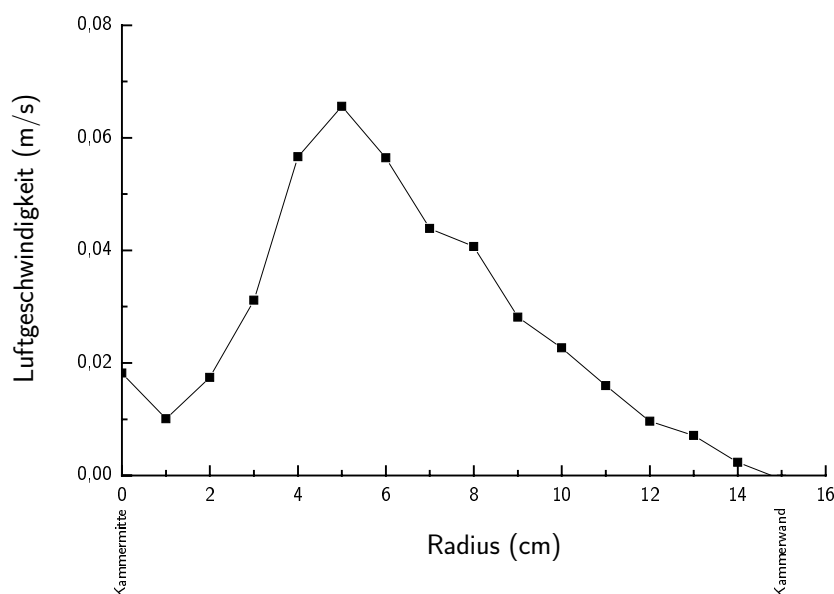


Abbildung 5.15: Luftgeschwindigkeiten in der 23.5l-Kammer.

Bewertung

Die Luftgeschwindigkeiten in der 23.5l-Kammer liegen deutlich unter den bei den 1m³-Kammern gefundenen Werten. Das Strömungsfeld ist einfach strukturiert, so daß durch die Position der Probe in der Kammer die gewünschte Luftgeschwindigkeit im Umfeld der Probe eingestellt werden kann. Selbstverständlich sind die Luftgeschwindigkeiten in der Kammer abhängig von der Rührgeschwindigkeit und von der Form des Rührkerns. Einige Untersuchungen diesbezüglich wurden am selben Kammertyp vorgenommen (SALTHAMMER ET AL., 1995). Die in der Publikation aufgeführten Werte konnten gut reproduziert werden.

5.4.4 FLEC-Emissionszelle

Durchführung der Messungen

Wegen des geringen Volumens der FLEC ist eine Luftgeschwindigkeitsmessung in dieser Kammer mit besonderen Schwierigkeiten verbunden. Der Abstand zwischen Probenoberfläche und Kammerdecke beträgt unmittelbar am Ringspalt weniger als 3 mm und

vergrößert sich zur Kammermitte hin ständig. Die Meßköpfe kommerzieller Anemometer würden sich nur durch Bohrungen in der Probe in den durchströmten Bereich bringen lassen, dabei aber unzweifelhaft Störungen des Strömungsfeldes verursachen.

Vorversuche, die eine qualitative Beurteilung ermöglichten, deuteten eine Inhomogenität des Strömungsfeldes an: Die mit einem pH-Indikator beschichtete Probenplatte zeigte bei Zugabe von Ammoniak zur Zuluft einen schnellen Farbumschlag entlang einer gedachten Achse zwischen den Einlässen. Senkrecht dazu waren unabhängig vom Gesamtstrom auch nach 70 s noch hantelförmige, ungefärbte Flächen erkennbar (siehe Abb 5.16). Dieser Sachverhalt deutet an, daß ein großer Teil der durch die FLEC strömenden Luft entlang der Einlaßachse fließt und zu beiden Seiten der Achse Zonen von geringer Luftgeschwindigkeit existieren.

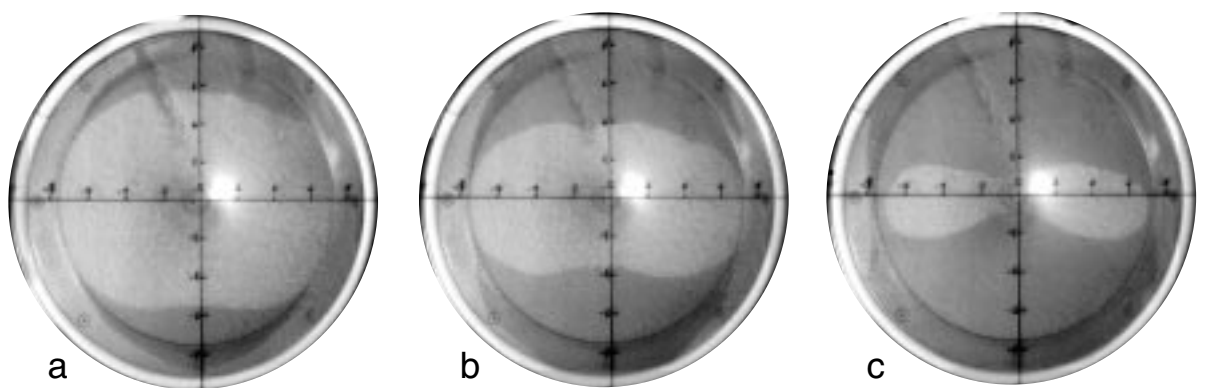


Abbildung 5.16: Visualisierung des Strömungsfeldes in der FLEC. Aufnahmen der indikatorbeschichteten Glasplatte 20 s (a), 50 s (b) und 70 s (c) nach Beginn der Ammoniak-Zugabe.

Eine Bestimmung der Luftgeschwindigkeiten durch Ausmessen der radialen Koordinaten der Umschlagszone auf den Fotos ist zwar möglich, durch die Ungenauigkeit und die Abhängigkeit des Verfahrens von der Dicke der Beschichtung und der Konzentration des Ammoniaks war eine direkte Messung in der Zelle jedoch unumgänglich. Der konstruierte Anemometeraufbau verhält sich wie eine reale Probe und der verwendete Hitzedraht sollte wegen seines Durchmessers von unter 0.05 mm nur eine marginale Beeinträchtigung der untersuchten Luftströmung darstellen.

Die zu messenden Luftgeschwindigkeiten lagen mit weniger als 2 cm/s im Grenzbereich

der mit der Hitzedrahtmethode überhaupt meßbaren Strömungen. Erste Experimente mit einem 0.2 mm Platindraht zeigten die deutlich zu geringe Empfindlichkeit im Bereich bis 1 Ampere. Bei größeren Strömen verbesserte sich erwartungsgemäß die Empfindlichkeit, jedoch war keine Kalibrierung möglich, da die mit den hohen Strömen verbundene Abwärme in Meßbrücke und Netzgerät zu einer Drift des Nullpunktes binnen weniger Minuten führte. Die Verwendung eines sehr dünnen Eisendrahtes ermöglichte Messungen mit ausreichender Empfindlichkeit bei einem Gesamtstrom von 1 A durch die Brücke. Zur Kalibrierung wurde ein aus Aluminium gefräster Strömungskanal (siehe Abb. 4.7, S. 44) verwendet, der ebenso wie die FLEC auf die Anemometerplatte aufgesetzt wurde und durch seine einfache Geometrie eine Berechnung der Luftgeschwindigkeit in seinem Innern zuließ. Eine Kalibrierung mit Strömungen im Bereich zwischen 0 und 2 cm/s zeigt Abb. 4.8 auf Seite 44, dort ist auch die zum Anpassen verwendete quadratische Funktion angegeben.

Um das Strömungsfeld in der Zelle zu erfassen, wurde die FLEC auf die Anemometerplatte aufgesetzt und in 10°-Schritten gedreht. Der Hitzedraht hatte dabei einen konstanten Abstand vom Kammermittelpunkt; um ein Verschieben zu vermeiden war die Zelle mit drei aufgeklebten Führungsblöcken fixiert. An jedem Meßpunkt wurde die Differenz der Spannungen mit Strömung / ohne Strömung mit einem x,t-Schreiber aufgezeichnet und mit der Kalibrierfunktion in eine Luftgeschwindigkeit umgerechnet. Diese Vorgehensweise vermindert den Einfluß einer thermischen Drift.

Strömungsfeld

Die gemessenen Luftgeschwindigkeiten sind für einen Durchfluß von 250 ml/min in Abbildung 5.17 aufgetragen. Abbildung 5.18 zeigt die Luftgeschwindigkeiten bei einem Gesamtfluß von 500 ml/min in einer dreidimensionalen Projektion. Unabhängig vom angelegten Fluß ergibt sich bei den Experimenten das gleiche Bild:

- Im Bereich der Einlaßöffnungen zum Ringspalt ist vom Rand bis zur Mitte hin eine gleichmäßig hohe Luftgeschwindigkeit zu verzeichnen.
- Am Ringspalt entlang sinken die Luftgeschwindigkeiten schnell bis auf ein Minimum nach einer 90°-Drehung ab. Zur Mitte hin ist dieser Effekt weniger stark ausgeprägt.
- Im Zentrum der Kammer existiert eine Zone sehr geringer Luftgeschwindigkeiten.

- Bei einem Radius von 3 cm scheint es zu einer Wirbelbildung zu kommen. Die in diesem Bereich gemessenen höheren Luftgeschwindigkeiten wären dann einem vergrößerten turbulenten Anteil zuzuordnen.

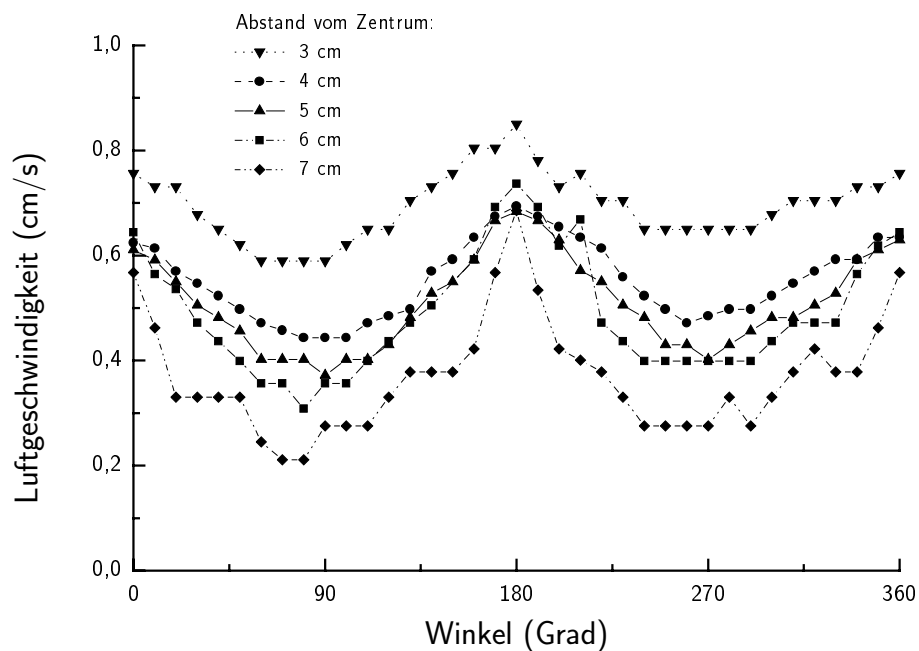


Abbildung 5.17: Luftgeschwindigkeiten in der FLEC bei einem Gesamtfluß von 250 ml/min.

Bewertung

Mit der beschriebenen Meßmethode war es möglich, unter realistischen Bedingungen Luftgeschwindigkeiten im Innern der Emissionsprüfzelle zu bestimmen. Die verwendete Meßmethode hat allerdings zwei systematische Schwächen, die zur Verfälschung der Ergebnisse führen können:

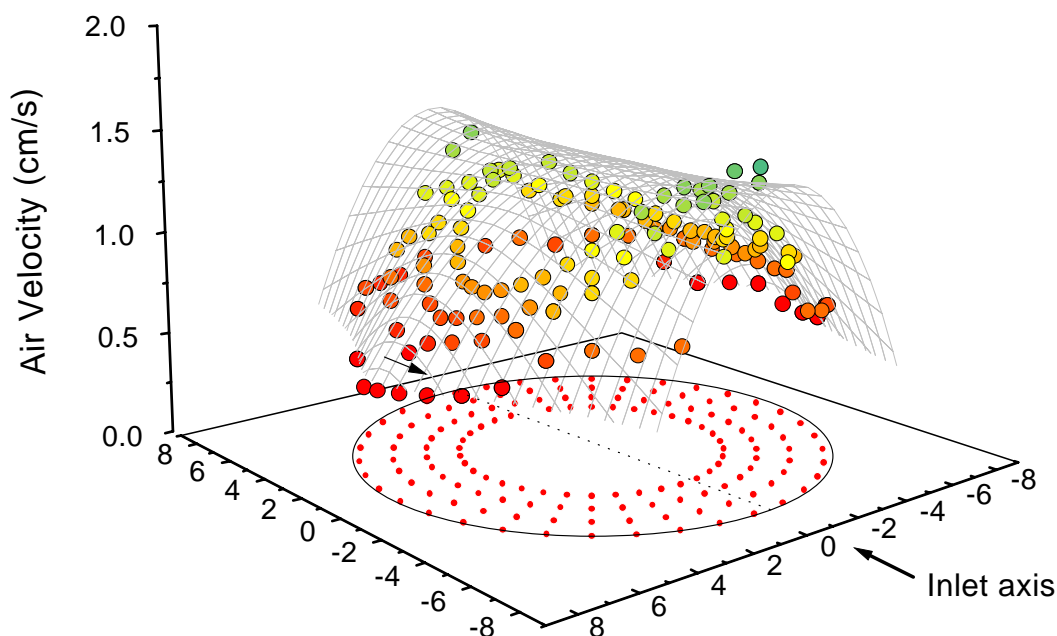


Abbildung 5.18: Luftgeschwindigkeiten in der FLEC bei einem Gesamtfluß von 500 ml/min. In der Ebene sind die Positionen der Meßpunkte aufgetragen. Die Pfeile markieren die Einlaßachse.

1.) Die Apparatur ermöglicht die Luftgeschwindigkeitsmessung nur in einer Höhe über der Oberfläche. Da jedoch die Kammerhöhe zur Mitte hin immer größer wird, muß damit gerechnet werden, daß die gemessene Luftgeschwindigkeit nur im Randbereich der Zelle der Maximalgeschwindigkeit entspricht. Unter Annahme eines laminaren Strömungsprofils würde dann weiter in der Mitte der Zelle nur noch eine untergeordnete Strömungsgeschwindigkeit erfaßt werden (siehe Abb. 5.19). Die Geschwindigkeit in Kammermitte würde gegenüber der am Kammerrand unterbetont werden.

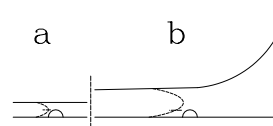


Abbildung 5.19: Position des Hitzedrahtes am Rand (a) und in der Mitte der FLEC (b).

2.) Ein Hitzedrahtanemometer erfaßt grundsätzlich nur eine Richtungskomponente des Luftgeschwindigkeitsvektors. In diesem konkreten Fall bedeutet das, daß nur die radiale Komponente der Luftgeschwindigkeit gemessen wird. Der Meßfehler äußert sich in der Weise, daß die Integrale unter den gemessenen Luftgeschwindigkeitskurven nicht dem Gesamtfluß entsprechen, sondern um ca. 35 % darunter liegen.

Unabhängig von diesen Einschränkungen sind die Ergebnisse aber eindeutig: Die Luft-

geschwindigkeiten in der FLEC-Zelle sind nicht gleichmäßig verteilt, es gibt eine Hauptströmung entlang der Einlaßachse sowie einen wenig und langsam durchströmten Bereich senkrecht dazu. Dieser Sachverhalt macht deutlich, daß die FLEC-Zelle für die Prüfung inhomogener Oberflächen nur eingeschränkt verwendbar ist.

Zusammenfassende Bewertung der Luftgeschwindigkeitsmessungen

Bei der Konstruktion einer Prüfkammer können zwei gegensätzliche Ziele bezüglich der Luftgeschwindigkeiten angestrebt werden:

- Die Luftgeschwindigkeit in der Umgebung der Probe kann die Emission von Substanzen beeinflussen. Deswegen ist eine innenraumtypische, gleichförmige Strömungsgeschwindigkeit in einer Emissionsprüfkammer wünschenswert.
- Für reproduzierbare Prüfungen ist eine gute Durchmischung des Kammerinhaltes erforderlich. Zudem muß gewährleistet sein, daß an keiner Stelle des Probenkörpers die lokale Luftgeschwindigkeit auf null sinkt (Totzone) und damit kein Transport der dort emittierten Substanzen zum Kammerausgang stattfindet. Derartige schlecht durchmischte Zonen sind nur durch hohe Luftgeschwindigkeiten und turbulente Strömungen zu verhindern.

Unter dem Aspekt dieser konkurrierenden Anforderungen sind auch die Untersuchungsergebnisse der vier untersuchten Prüfkammern zu betrachten: Die beiden 1m³-Kammern stellen durch hohe Luftgeschwindigkeiten im Bereich von 1 – 2 m/s eine vollständige Durchmischung sicher. Während bei der Glaskammer aufgrund des hohen Turbulenzanteils keine langfristige Beeinträchtigung der Durchmischung durch Probenkörper zu erwarten ist, konnte das gleichförmige Strömungsfeld in der Edelstahlkammer schon durch kleine Probenplatten signifikant gestört werden.

Bei der 23.5l-Glaskammer und der FLEC-Zelle liegen die Luftgeschwindigkeiten deutlich unter den Empfehlungen der CEC (1991). In der 23.5l-Kammer ist, wie in der Edelstahlkammer, mit einer Beeinflussung der Strömungsgeschwindigkeiten durch Probenmaterial zu rechnen. Durch Erhöhung der Rührgeschwindigkeiten kann hier aber in gewissen Grenzen Abhilfe geschaffen werden. In der FLEC kommt es prinzipiell zu keiner Rückvermischung, die Zuluft wird auf definiertem Weg einmal über die Probenoberflächen und danach zum Zellenausgang geführt. Bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit über der ganzen Probenoberfläche wären bei der Zelle beide oben vorgegebenen Anforderungen erfüllt: Geringe Luftgeschwindigkeiten bei gleichzeitigem sicheren Abtransport aller

freigesetzten Substanzen in Richtung Ausgang. Allerdings konnte bei den Messungen in der FLEC gezeigt werden, daß die Luftgeschwindigkeiten in der Zelle *nicht* konstant sind, sondern zwischen zwei Zonen geringer Strömungsgeschwindigkeiten eine Zone hoher Geschwindigkeiten existiert, in der ein Großteil der Zuluft direkt zum Auslaß transportiert wird.

5.4.5 Luftgeschwindigkeiten an der Probenoberfläche

Für Emissionsvorgänge ist die Luftgeschwindigkeit an der Probenoberfläche ein wichtiger Parameter. Sie bestimmt die Dicke der Diffusionsschicht, die den Stofftransport aus dem Probenkörper in die Luft beeinflußt. Daher wurde in den beiden 1m³-Kammern mit einem speziellen Anemometer (Aufbau siehe Abb. 4.9, S. 45) die Luftgeschwindigkeit in unmittelbarer Nähe der Probenoberfläche bestimmt. Als Probe wurde die Gipskartonplatte verwendet.

Modellversuch

Zunächst wurde ein Modellversuch durchgeführt, bei dem die Luftströmung mit einem Ventilator erzeugt und die Platte längs dazu aufgestellt wurde. Dabei konnte sowohl mit dem kommerziellen Anemometer durch eine Bohrung als auch mit dem Oberflächenanemometer gemessen werden. Abbildung 5.20 zeigt die Luftgeschwindigkeiten im Abstandsbereich von 0 – 20 mm.

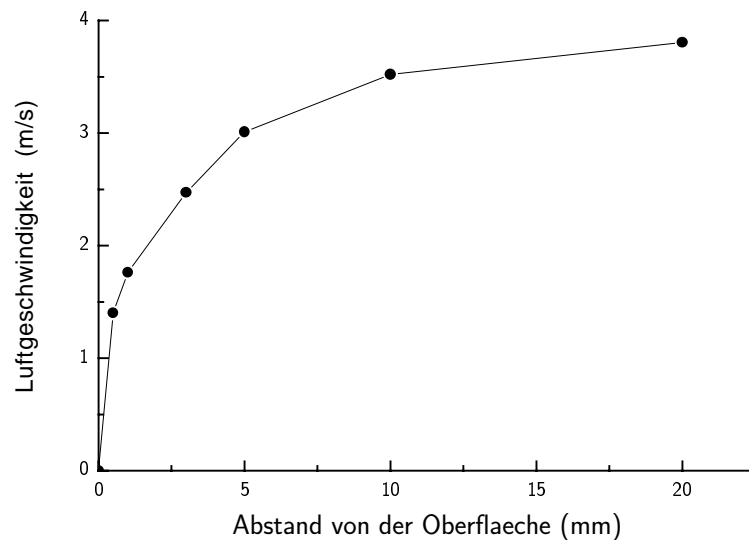


Abbildung 5.20: Luftgeschwindigkeiten an der Oberfläche der Probenplatte.

Bis zu einem Abstand von zehn Millimetern über der Platte veränderte sich die relativ hohe, vom Ventilator erzeugte Luftgeschwindigkeit kaum. Bis zwei Millimeter über der Platte war dann ein deutliches Absinken der Luftgeschwindigkeit auf ungefähr den halben Anfangswert festzustellen. Messungen näher als einen Millimeter an der Platte waren nicht möglich. Die Ergebnisse bestätigen die Vermutung, daß sich in unmittelbarer Nähe der Plattenoberfläche ein laminares Geschwindigkeitsprofil ausbildet.

Alle im folgenden Abschnitt vorgestellten Messungen in 1m^3 -Kammern wurden mit der Probenplatte längs zur Hauptströmungsrichtung durchgeführt. Der Aufbau ist in Abschnitt 4.2.3, Seite 45, zu finden.

1m^3 -Glaskammer

Luftgeschwindigkeiten an der Probenoberfläche waren in der 1m^3 -Glaskammer nur schwierig zu messen: Die Meßdaten sind wegen der stark turbulenten Strömung in der Kammer mit großen Fehlern behaftet. Selbst sehr lange Meßzeiten für einen Abstand ließen kaum die Bestimmung einer mittleren Geschwindigkeit zu. Wie in Abbildung 5.21 sichtbar, nimmt die Luftgeschwindigkeit in der Nähe der Platte zunächst noch einmal zu – vermutlich ist die Wirbelbildung in Probennähe dafür verantwortlich.

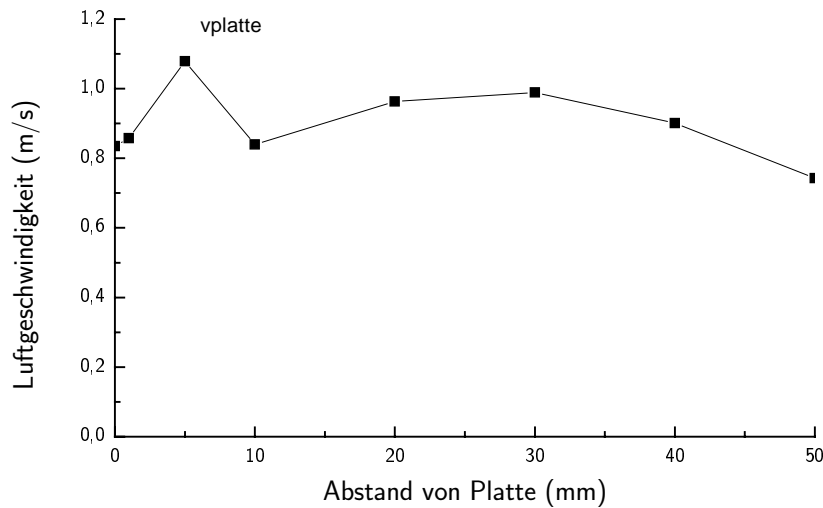


Abbildung 5.21: Luftgeschwindigkeiten an der Oberfläche der Probenplatte in der Glaskammer.

Insgesamt sind die Luftgeschwindigkeitsmessungen durch die hohen Standardabweichungen wenig aussagekräftig. Die Tatsache, daß es in unmittelbarer Nähe der Probenoberfläche nicht zu einer wesentlichen Verringerung der Luftgeschwindigkeiten kommt, ist möglicherweise mit der starken Verwirbelung zu erklären.

1m³-Edelstahlkammer

Ähnlich wie in der 1m³-Glaskammer beeinträchtigen auch in der Edelstahlkammer Turbulenzen die Bestimmung der Luftgeschwindigkeiten an der Probenoberfläche. Die Abbildung 5.22 zeigt die Luftgeschwindigkeiten im Abstand von 70 – 3 mm. Nachdem von 70 bis 20 Millimetern die Strömungsgeschwindigkeiten mit ca. 0.2 m/s niedrig sind, steigen sie in der Nähe der Oberfläche deutlich an. Dieser Effekt ist vermutlich eine Folge von Wirbelbildungen in Plattennähe.

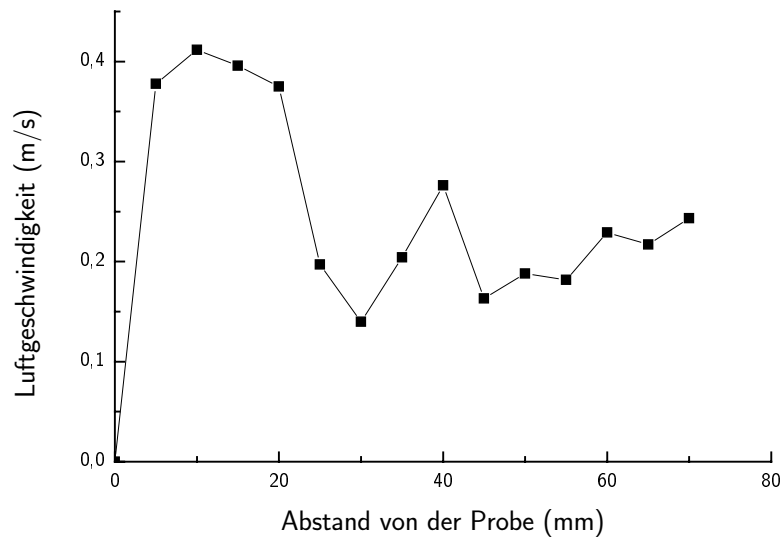


Abbildung 5.22: Luftgeschwindigkeiten an der Oberfläche der Probenplatte in der Edelstahlkammer.

Bewertung der Luftgeschwindigkeitsmessungen an der Probenoberfläche

Die Messung der Luftgeschwindigkeiten an der Probenoberfläche erwies sich trotz der speziellen Anemometerkonstruktion als schwierig: Das erwartete und im Modellversuch bestätigte Geschwindigkeitsprofil konnte in den Prüfkammern nicht gefunden werden. Die Turbulenzen in den Kammern machten verhältnismäßig lange Meßzeiten nötig und führten trotzdem aufgrund der großen Schwankungen nur zu Ergebnissen geringer Aussagekraft. Die Ergebnisse der Messungen deuten an, daß sich die Luftgeschwindigkeiten in unmittelbarer Nähe der Oberfläche nicht signifikant von denen in einigem Abstand zur Platte unterscheiden. Die Bildung einer turbulenten Wirbelschicht an der Oberfläche scheint der Grund für ein Ausbleiben des erwarteten Geschwindigkeitsprofils zu sein.

5.5 Ergebnisse der dynamischen Kammeruntersuchungen

Für die vergleichende Beurteilung der Emissionsprüfkammern werden im Folgenden nur die Abklingkurven verwendet, obwohl auch die Daten des Anstiegs- und des Ausheiz-

vorgangs aufgenommen wurden. Diese Vorgehensweise ist dadurch begründet, daß die Abklingkurven weitgehend unabhängig von Umgebungsparametern sind und damit die geringste Störanfälligkeit haben. Nach Abschalten der Zudosierung nehmen nur noch Luftwechselrate, Temperatur und Luftfeuchte (als kontrollierbare Parameter) und die möglicherweise in der Kammer vorhandenen Senken (als zu untersuchender Parameter) Einfluß auf die Konzentration in der Kammer. Im Gegensatz dazu kann die Zudosierphase beispielsweise von Veränderungen der Umgebungstemperatur, des vorgelegten Substanzgemischs oder Schwankungen im Gaszufuhrsystem der Zudosieranlage beeinflußt werden. Der Konzentrationsverlauf beim Ausheizen der Kammern ist abhängig von der Heizrate der untersuchten Prüfkammer, so daß aufgrund der unterschiedlichen Volumina und Heizsysteme der Kammertypen prinzipiell kein Vergleich über den Kurvenverlauf möglich ist. Hier bleibt nur die Möglichkeit der Integration, um die umgesetzten Substanzmengen vergleichen zu können.

5.5.1 Vergleich der Kammertypen

Zum Vergleich der Kammertypen unter dynamischen Bedingungen wurde in jeder Kammer das Anstiegs- und Abklingverhalten mit der Halogenaromatenmischung aufgenommen. Die dabei entstehenden Kurven konnten nach Normierung miteinander und mit der idealen Abklingfunktion (rechnerischer Konzentrationsverlauf, der ohne Wechselwirkung mit einer Senke durch den Luftwechsel zustande kommt) verglichen werden.

Anders als bei statischen Wiederfindungsmessungen, bei denen die in der Kammerluft gefundene Konzentration direkt mit der zudosierten Menge verglichen werden kann, macht sich bei dynamischen Untersuchungen der Sinkeffekt oft nur in Form einer Veränderung der Abklingkurve bemerkbar. Je nach Substanzmenge in der Senke kann die Kammerkonzentration durch Emission aus der Senke auf einem höheren Niveau gehalten werden, als dies ohne Senke der Fall wäre. Die Abbildung 5.23 zeigt die ideale Abklingfunktion und die gemessenen Konzentrationen von 1-Brom-3-Chlorbenzol in der 1m³-Glaskammer. Es ist erkennbar, daß die gemessenen Konzentrationen immer über der idealen Abklingfunktion liegen, in der leeren Glaskammer also eine Senke für die Substanz existiert.

Die Fläche zwischen der idealen Abklingfunktion und dem gemessenen Konzentrationsverlauf entspricht der in der Senke vorhandenen Substanzmenge, die im Laufe des Abklingexperimentes freigesetzt wird. Bei hochsiedenden Komponenten muß zudem damit gerechnet werden, daß sie zum Teil dauerhaft in der Senke zurückbleiben können und erst bei Erhöhung der Kammertemperatur emittiert werden.

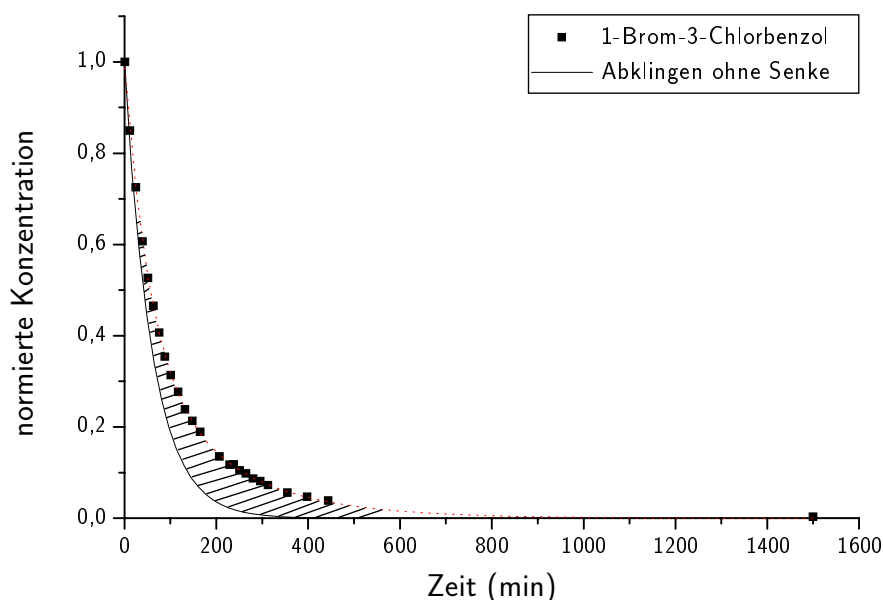


Abbildung 5.23: Auswirkung von Senkeffekten unter dynamischen Bedingungen.

Im folgenden Vergleich der Emissionsprüfkammern werden zunächst die normierten Abklingkurven des Halogenaromatengemischs für die einzelnen Kammern vorgestellt. Diese Kurven geben direkt Auskunft über das Vorhandensein von Senken in den Kammern, denn der Senkeffekt macht sich mit abnehmender Flüchtigkeit der untersuchten Substanz stärker bemerkbar. Im Idealfall (keine Senke) zeigen also die normierten Abklingkurven einer leichtflüchtigen und einer schwerflüchtigen Substanz einen völlig identischen Kurvenverlauf. Ist jedoch eine Senke vorhanden, so wird sie sich stärker auf die weniger flüchtige Substanz auswirken als auf die leichtflüchtige, so daß es zu einem Auseinanderlaufen der Kurven kommt. Dabei wird die normierte Konzentration der schwerflüchtigen Komponente immer höher sein als die der leichtflüchtigen und damit das Abklingen der schwerflüchtigen Substanz auch länger dauern.

Eine weitere Möglichkeit, die Veränderungen, die ein Senkeffekt auf die Abklingkurve einer Substanz bewirkt, zu bewerten, ist die Berechnung einer Halbwertszeit, also der Zeitspanne t , nach der die Konzentration in der Kammer nur noch 50 % der Anfangskonzentration beträgt. Die Verlängerung des Abklingprozesses äußert sich dabei in einer größeren Halbwertszeit. Bei den Experimenten mit Substanzmischungen ist zudem die Angabe einer Standardabweichung und eines Mittelwertes der Halbwertszeiten aller Substanzen möglich, so daß ein Maß für das „Aufspreiten“ der normierten Abklingkurven

bei Vorhandensein einer Senke zu Verfügung steht.

Aus praktischen Gründen wird im Folgenden nicht die Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ verwendet, sondern die Zeit $t_{0.3c_0}$ benutzt, bei der die normierte Konzentration genau 0.3 beträgt. Die Hälfte der Startkonzentration wird auch bei den Experimenten mit Senke relativ schnell erreicht, so daß eine sehr genaue Angabe der Halbwertszeit nötig wäre, um die Experimente überhaupt unterscheiden zu können. Da die Probenahme zwangsläufig nicht beim Zeitpunkt der „richtigen“ Kammerkonzentration vorgenommen werden kann, ist es notwendig, die Konzentration am Zeitpunkt t_x mit den beiden nächsten Datenpunkten ober- und unterhalb der gewünschten Konzentration zu approximieren. Der dabei entstehende Fehler fällt bei Benutzung der Konzentration $c_0/3$ nicht so stark ins Gewicht, da die Aufspaltung der Abklingkurven zu diesem Zeitpunkt schon relativ stark ist.

Bei den folgenden Experimenten sind jeweils der Mittelwert und die Standardabweichung der $t_{0.3c_0}$ aller Substanzen angegeben. Nach den Abklingkurven des Halogenaromatengemischs sind bei den einzelnen Kammertypen jeweils noch die normierten Kurven des VOC-Gemischs gezeigt.

Alle Experimente wurden bei Normklima (23 °C , 45 % r.F.) und einer Luftwechselrate von 1 h^{-1} durchgeführt.

1m³-Glaskammer

In Abbildung 5.24 sind zunächst die Abklingkurven in der 1m³-Glaskammer dargestellt. Das Verdampfungsprinzip bei der Zudosierung führt, abhängig von ihrer Flüchtigkeit, zu den unterschiedlichen Startkonzentrationen der Substanzen. Der in diesem Experiment benutzte Konzentrationsbereich wird auch bei den anderen Prüfkammerexperimenten verwendet.

Nach der Normierung der Datensätze auf die Anfangskonzentration ist die Aufspaltung der Kurvenschar durch den Sinkeffekt der Kammer deutlich erkennbar (Abbildung 5.25). Selbst die Abklingkurven der leichtflüchtigen Komponenten (3-Bromtoluol, 1,3-Dichlorbenzol u.ä.) liegen noch deutlich über der rechnerischen Abklingkurve.

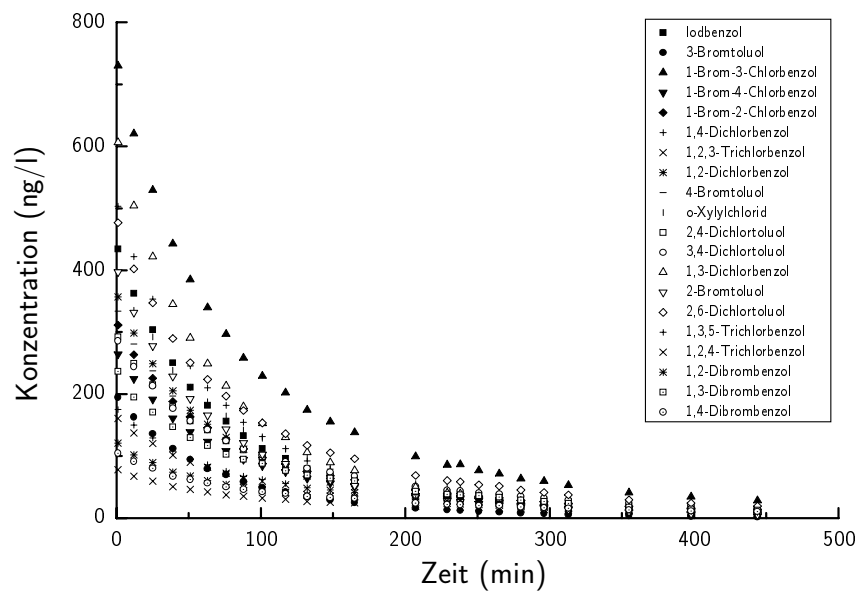


Abbildung 5.24: Abklingkurven der Halogenaromatenmischung in der leeren 1m³-Glaskammer.

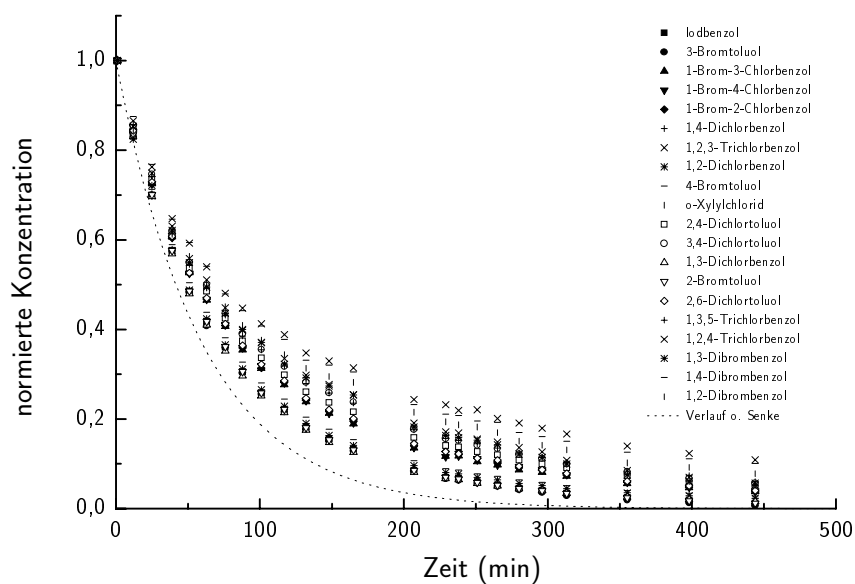


Abbildung 5.25: Normierte Abklingkurven in der leeren 1m³-Glaskammer.

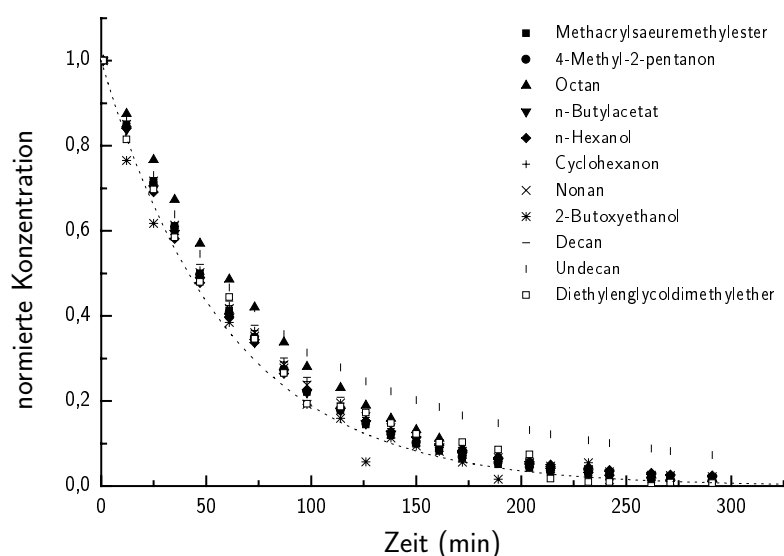


Abbildung 5.26: Normierte Abklingkurven der VOC-Substanzmischung in der leeren 1m³-Glaskammer.

Die schwerflüchtigen Komponenten (1,4-Dibrombenzol, 1,2,3-Trichlorbenzol) weisen nach 350 Minuten noch über 15 % der Anfangskonzentration auf, wohingegen die Konzentration im idealen Fall schon deutlich unter 1 % des Startwertes betragen sollte. Die leere 1m³-Glaskammer zeigt also bereits einen deutlichen Sinkeffekt.

Der Mittelwert aller $t_{0,3c_0}$ beträgt 113 Minuten, die Standardabweichung 25 Minuten.

Die normierten Abklingkurven der VOC-Substanzmischung zeigen eine insgesamt geringere Abweichung vom idealen Konzentrationsverlauf als bei den Halogenaromaten. Die Art der Zudosierung über die Verdampfung aus einem Gemisch macht sich aber bei dieser Messung nachteilig bemerkbar, da hohe absolute Konzentrationen (1000 - 2000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) der leichtflüchtigen Lösemittelkomponenten Octan, Nonan, Methacrylsäuremethylester und 4-Methyl-2-pentanon in der Kammer auftraten. Bei einigen weniger flüchtigen Komponenten (Hexanol, Diethylenglycoldimethylether) hingegen war es auch bei hohen Zudosierströmen kaum möglich, Kammerkonzentrationen höher als 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ einzustellen. Die resultierenden Ungenauigkeiten bei der Quantifizierung sind nach der Normierung der Kurven erkennbar, so zeigt in Abb. 5.26 Octan eine deutliche Abweichung von der erwarteten Kurve.

1m³-Edelstahlkammer

In der 1m³-Edelstahlkammer waren die zudosierten Substanzmengen ca. 20 % höher als bei dem Experiment mit der Glaskammer. Die Abbildung 5.27 zeigt den Verlauf der Abklingkurven.

Nach der Normierung sind deutliche Unterschiede im Vergleich mit der 1m³-Glaskammer erkennbar (siehe Abbildung 5.28). Im HCE 1000 ist keine wesentliche Aufspaltung der Abklingkurven festzustellen, die Kammerkonzentrationen von leicht- und schwerflüchtigen Substanzen unterscheiden sich nur marginal. Zudem liegt die Schar der Abklingkurven sehr nahe an der idealen Abklingfunktion. Demzufolge sind in der leeren 1m³-Edelstahlkammer keine auf diesem Wege erfaßbaren Senken vorhanden.

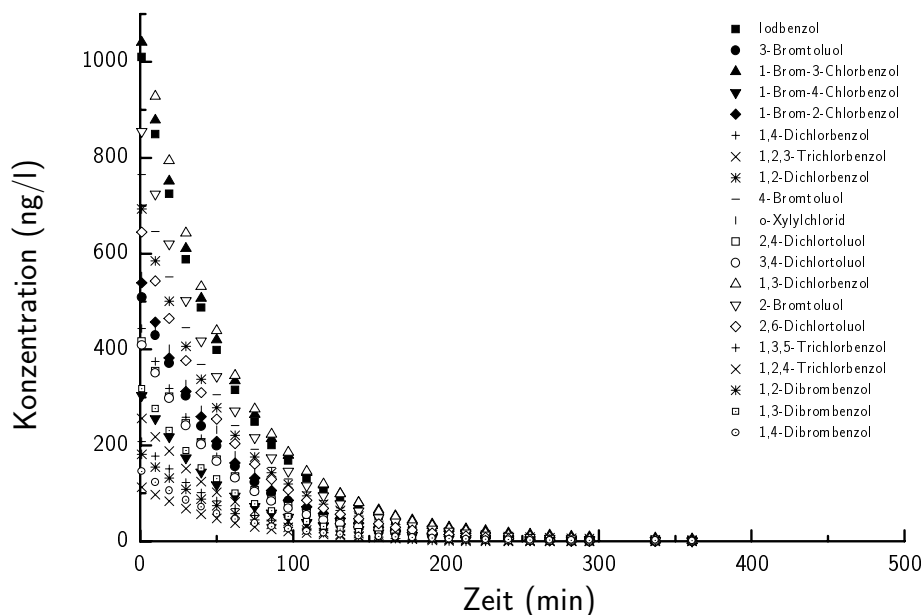


Abbildung 5.27: Abklingkurven der Halogenaromatenmischung in der leeren 1m³-Edelstahlkammer.

Die Tatsache, daß die Substanzkonzentrationen teilweise unter der idealen Abklingkurve liegen, deutet entweder auf eine unvollständig Durchmischung oder eine etwas zu hohe Luftwechselrate hin.

Der Mittelwert aller $t_{0,3c_0}$ beträgt 65 Minuten, die Standardabweichung 1 Minute. Bei einer Luftwechselrate von 1 h⁻¹ sollte $t_{0,3c_0}$ 72 Minuten sein.

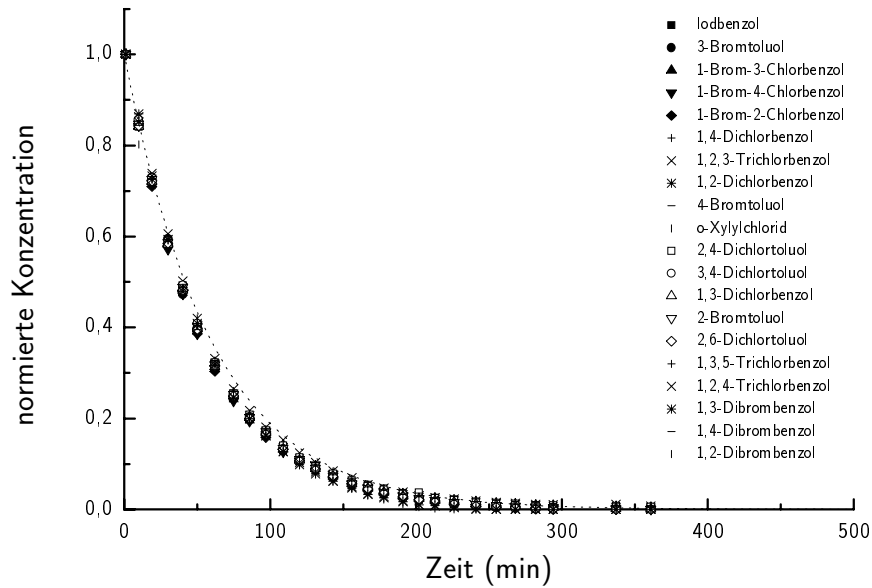


Abbildung 5.28: Normierte Abklingkurven in der leeren 1m³-Edelstahlkammer.

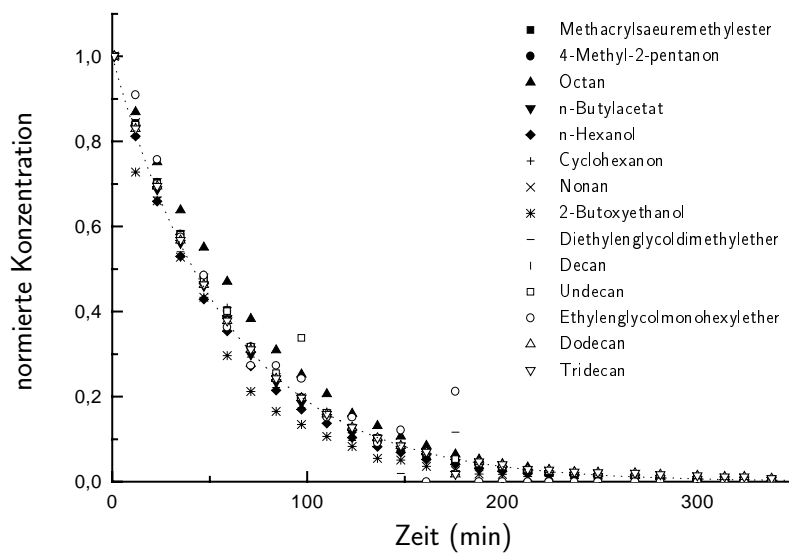


Abbildung 5.29: Normierte Abklingkurven der VOC-Substanzmischung in der leeren 1m³-Edelstahlkammer.

Bei der Messung der VOC-Substanzmischung zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei der 1m^3 -Glaskammer. Die Abweichungen vom Idealverlauf sind hier vermutlich hauptsächlich durch Ungenauigkeiten der Quantifizierung bedingt.

23.5l-Glaskammer

Die Startkonzentrationen des 1m^3 -Glaskammerexperimentes konnten bei der 23.5l-Glaskammer gut reproduziert werden. Abbildung 5.30 zeigt den Verlauf der Abklingkurven in den ersten 500 Minuten.

Nach der Normierung ist ein leichtes Aufspalten der Abklingkurven erkennbar. Die leichtflüchtigen Substanzen liegen sehr nahe an der idealen Abklingfunktion, die schwererflüchtigen Komponenten zeigen einen leichten Sinkeffekt. Die Verzögerung des Abklingens liegt jedoch unter 100 Minuten. Der Mittelwert aller $t_{0,3c_0}$ beträgt 79 Minuten, die Standardabweichung 3 Minuten.

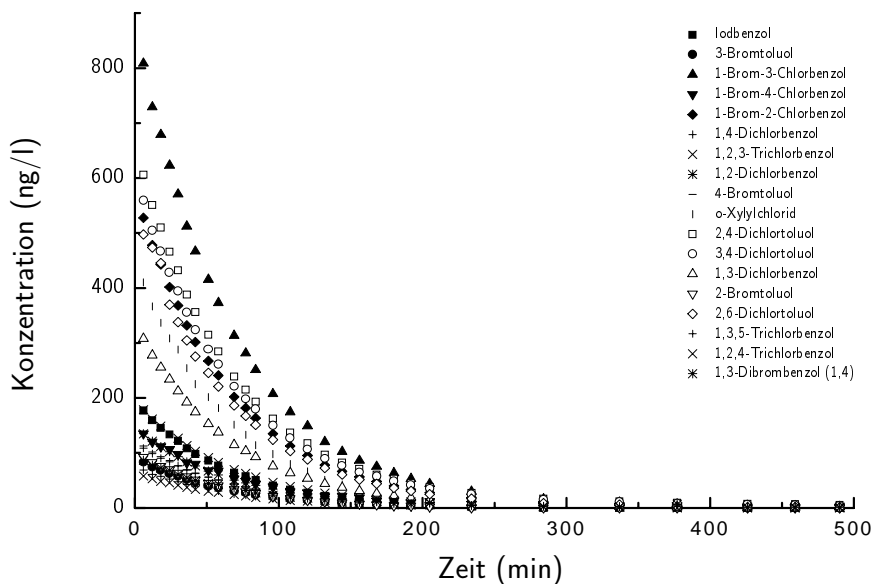


Abbildung 5.30: Abklingkurven der Halogenaromatenmischung in der leeren 23.5l-Glaskammer.

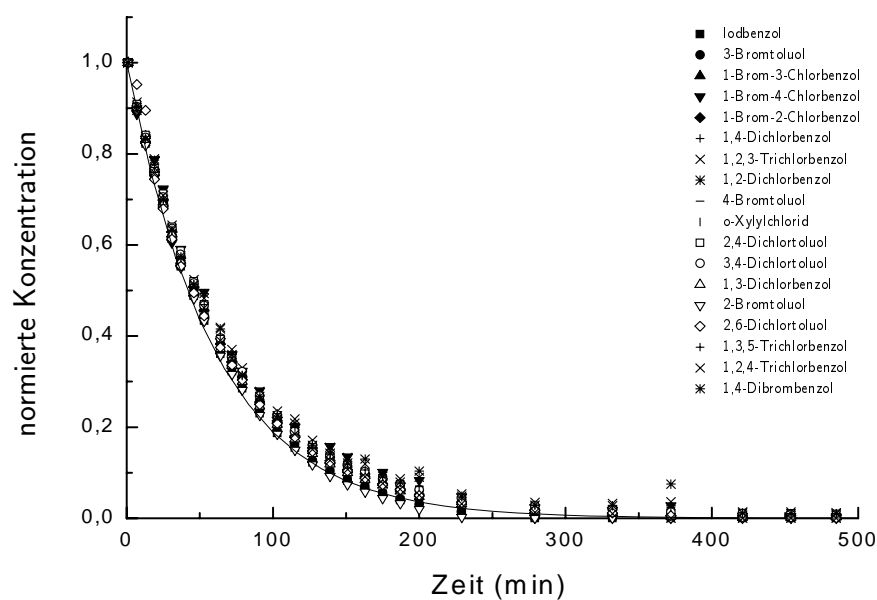


Abbildung 5.31: Normierte Abklingkurven in der leeren 23.5l-Glaskammer.

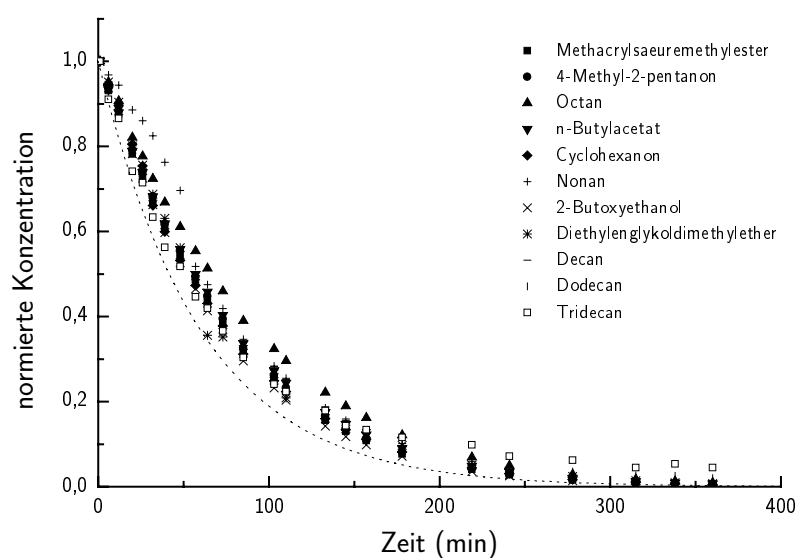


Abbildung 5.32: Normierte Abklingkurven der VOC-Substanzmischung in der leeren 23.5l-Glaskammer.

Bei der 23.5l-Glaskammer ist also trotz des ungünstigeren Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses ein deutlich geringerer Sinkeffekt als bei der 1m³-Glaskammer zu beobachten. Das bestätigt die in Abschnitt 5.6.1 vorgestellten Ergebnisse, wonach das Kammermaterial Glas keinen signifikanten Sinkeffekt bewirkt.

Die Messungen mit dem Substanzgemisch zeigen auch bei dieser Kammer aufgrund des großen Bereichs der absoluten Kammerkonzentrationen wenig aussagekräftige Ergebnisse. Insbesondere der Kurvenverlauf des Nonans (Abbildung 5.32) deutet auf eine bei hohen Konzentrationen ungenauer werdende Quantifizierung hin. Bei der Beurteilung von Emissionsprüfkammern mit der hier verwendeten Art der Zudosierung ist also die Benutzung von Substanzmischungen mit einem engen Siedebereich vorzuziehen, da dann Einflüsse der sehr unterschiedlichen Kammerkonzentrationen einzelner Komponenten wegfallen und zudem die Quantifizierung einfacher wird.

5.5.2 Sink-Effekte in leeren Kammern

Die in der Senke zurückgehaltene Substanzmenge ist abhängig von der in der Kammer eingestellten Konzentration, so daß die direkte Integration der Abklingkurven die Größe des Sinkeffekts für einzelne Substanzen wegen der unterschiedlichen Anfangskonzentrationen nicht richtig darstellen würde. Die Verwendung normierter Abklingkurven läßt hingegen die Bestimmung absoluter Mengen der in der Senke deponierten Substanzen nicht zu. Da aber dasselbe Substanzgemisch in allen Kammern vermessen wurde, reicht die Berechnung einer relativen Substanzmenge zum Vergleich der Prüfkammern aus.

Durch Integration wurde die Fläche unter der idealen Abklingfunktion bestimmt und mit der Fläche unter den gemessenen Kurven verglichen. Eine positive Abweichung in Abbildung 5.33 bedeutet also, daß von der angegebenen Substanz eine größere Menge in der Kammer gefunden wurde, als bei idealem Abklingverhalten zu erwarten wäre. Durch die Normierung kann bei Kenntnis der Anfangskonzentration c_0 leicht die bei diesem Experiment in der Senke befindliche Stoffmenge ausgerechnet werden: So liegt die Startkonzentration von 2,6-Dichlortoluol in der 1m³-Glaskammer bei 480 µg/m³, die bei idealen Kammereigenschaften freigesetzte Menge beträgt also auch 480 µg. Da die gefundene Abweichung 100 % beträgt, kann also davon ausgegangen werden, daß bei der 1m³-Glaskammer noch einmal 480 µg in der Senke deponiert waren.

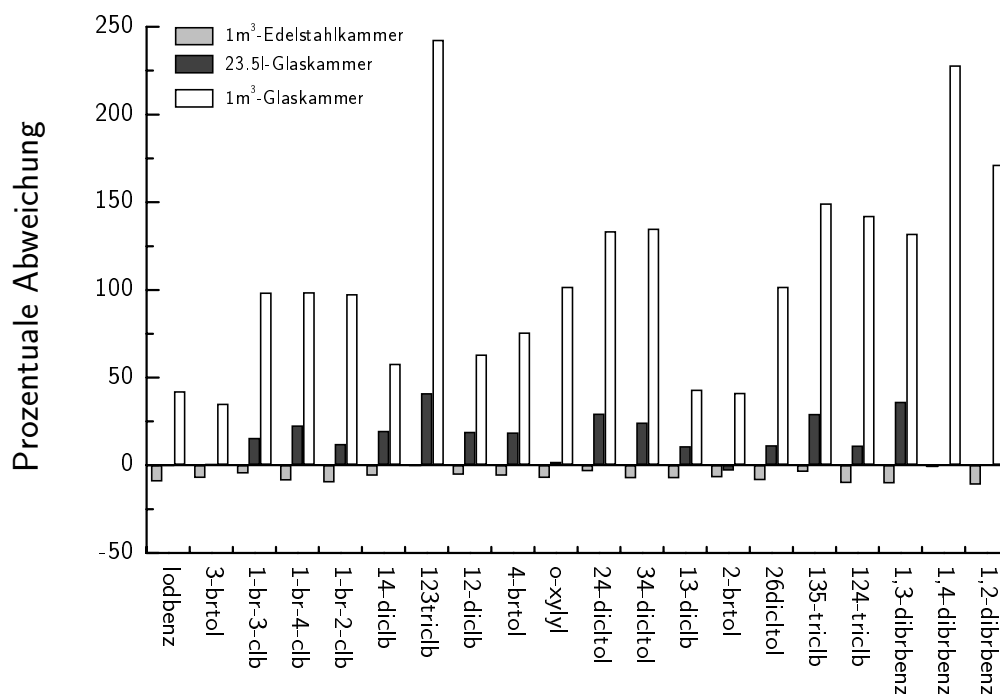


Abbildung 5.33: Vergleich der dynamischen Sinkeffekte in den leeren Kammern. Gezeigt sind die in den Senken zurückgehaltenen Substanzmengen als Anteil der idealerweise zu erwartenden Menge.

Die bei der Betrachtung der normierten Abklingkurven schon erkennbaren Effekte sind in Abbildung 5.33 quantitativ dargestellt. Für alle Substanzen zeigt die 1m³-Glaskammer den größten Sinkeffekt. Bei der 23.5l-Glaskammer sind für die leichtflüchtigen Substanzen sehr geringe Abweichungen festzustellen, wohingegen bei schwererflüchtigen Komponenten Abweichungen größer 25 % auftreten (1,3-Dibrombenzol und 1,2-Dibrombenzol wurden bei dieser Kammer nicht mit vermessen). Die 1m³-Edelstahlkammer zeigt für alle Substanzen geringe Abweichungen im Bereich 10 %, wobei die Abweichungen mit hoher Wahrscheinlichkeit bei einem exakten Luftwechsel von 1 h^{-1} noch wesentlich geringer sind. Die negativen Abweichungen bei der 1m³-Edelstahlkammer hängen mit dem möglicherweise zu hohen Luftwechsel während des Experiments zusammen. Der Betrag der Abweichung ist bei dieser Auswertung aber der wesentliche Aspekt.

Da ein Einfluß des Kammerwandmaterials auf die dynamischen Wiederfindungsmessungen ausgeschlossen werden konnte, müssen bei der 1m³-Glaskammer und der 23.5l-Glaskammer andere mit der Kammerluft in Berührung kommende Materialien den Sink-

effekt hervorrufen. Bei der 23.5l-Kammer ist dies vermutlich die Teflondichtung zwischen Exsikkatorgefäß und Deckel, bei der 1m³-Glaskammer ist der Einbau mit Lüfter und Heizung oder die Schaumdichtung zwischen den Glasplatten in Betracht zu ziehen. Die Viton-Dichtung an der Frontklappe des HCE 1000 läßt bei den benutzten Substanzen keinen Sinkeffekt erkennen.

Dynamische Messungen in der FLEC-Emissionszelle

Bei der FLEC ist eine kontinuierliche Zugabe von Substanzen in die Zuluft nicht zweckmäßig, da es in der Zelle zu keinerlei Rückvermischung kommt. Obwohl die Existenz von Senken auch in dieser Kammer denkbar ist (die Schaumdichtung beispielsweise sollte ausreichende Adsorptionsmöglichkeiten bieten), macht die hohe Luftwechselrate die Messung derartiger Effekte sehr schwierig. Selbst ein Gesamtfluß von nur 100 ml/min durch die Zelle stellt bereits eine Luftwechselrate von 171 h⁻¹ dar. Eine Probenahme auf Tenax, die bei diesem Gesamtfluß auf keinen Fall mit einer größeren Probenahmegeschwindigkeit als 50 ml/min vorgenommen werden sollte, würde bei einem Probenvolumen von 500 ml 10 Minuten dauern. In dieser Zeit fanden in der FLEC bereits 28 vollständige Luftwechsel statt. Übertragen auf die Verhältnisse der 1m³-Kammern würde das bedeuten, daß die zweite Probe erst nach 1700 Minuten genommen wird. Auch bei ausgeprägten Sinkeffekten ist nicht anzunehmen, daß eine Abklingkurve mit mehr als drei Proben gemessen werden kann. Es ist also davon auszugehen, daß eine aussagekräftige Anstiegs- bzw. Abklingkurve mit üblichen Probenahmemethoden nicht aufgenommen werden kann. Nur ein kontinuierliches Meßverfahren würde hier eine ausreichende Zeitauflösung bieten.

Die Untersuchung dynamischer Sinkeffekte bei der FLEC ist unter diesen Voraussetzungen nicht sinnvoll. Die Ergebnisse der Luftgeschwindigkeitsmessungen deuteten jedoch einige wenig durchströmte Bereiche in der FLEC an. Diese Bereiche könnten bei ausreichend inhomogenen Probenoberflächen zu einer Verfälschung des Meßwertes führen, da allein die Position der FLEC auf der Probe bestimmt, ob ein bestimmter, stark emittierender Oberflächenabschnitt in einer stark durchströmten Zone liegt (und damit hohe Konzentrationen des Emittenden am Kammerausgang zu finden sind), oder ob er in einem Bereich mit geringer Luftgeschwindigkeit liegt. Stimmt diese Vermutung, so müßte sich die Outletkonzentration verändern, wenn die FLEC auf derselben Probe gedreht wird. Die Konzentrationsänderung sollte von meßbarer Größe sein, da nicht nur die Emission selbst von der Luftgeschwindigkeit beeinflußt wird, sondern auch der

Transportvorgang der emittierten Substanz von der Quelle zum Kamerausgang.

Der Einfluß der Zonen unterschiedlicher Luftgeschwindigkeit auf die Messung inhomogener Probenoberflächen wurde mit einer „künstlichen“ Probe, einer Acrylglasplatte mit punktförmigen Emissionsquellen, bestimmt.

Die Anordnung der Quellen auf der Platte erlaubte es dabei, durch Drehen der FLEC auf der Platte die Emissionsrate der einzelnen Quellen in verschiedenen Zonen der Zelle

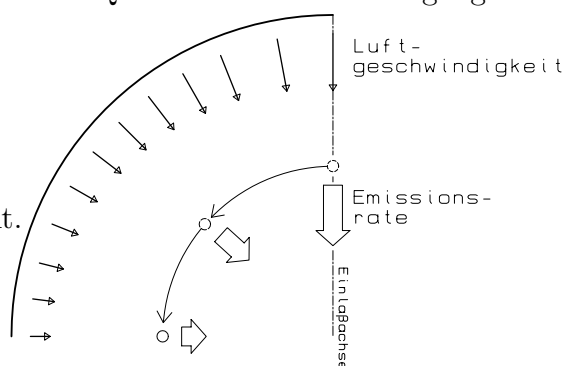


Abbildung 5.34: Drehung der FLEC auf der Probenplatte.

messen. Das Schema 5.34 zeigt, wie durch das Drehen der FLEC eine Emissionsquelle aus einer Zone hoher in eine Zone niedriger Luftgeschwindigkeiten gelangt.

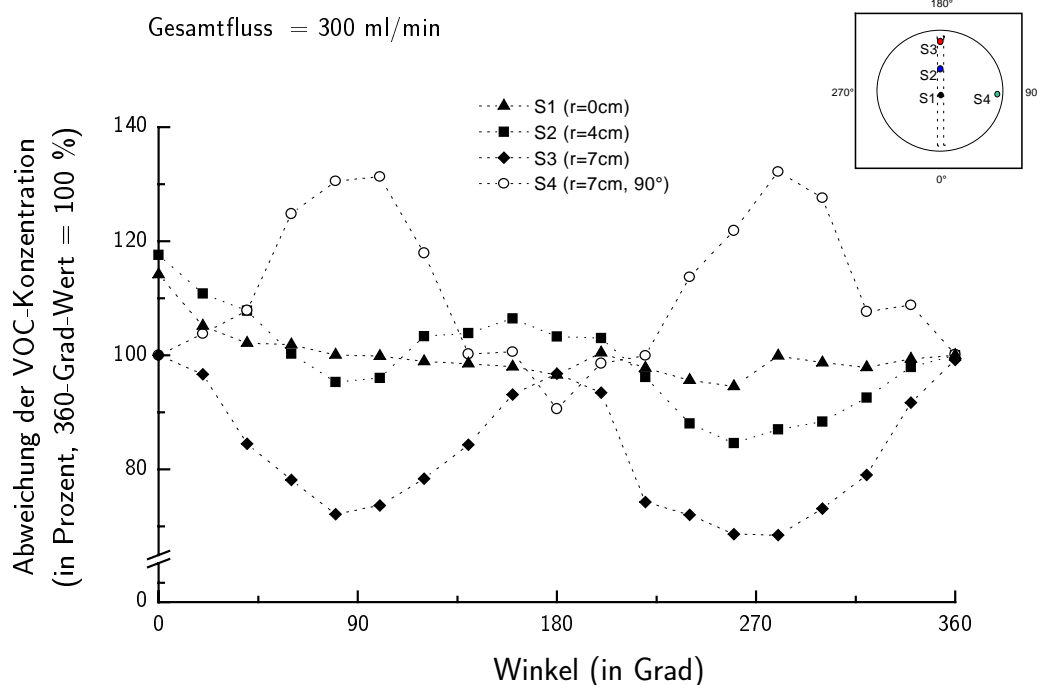


Abbildung 5.35: Veränderung der gemessenen VOC-Konzentration durch das inhomogene Strömungsfeld in der FLEC.

Die Abbildung 5.35 zeigt die Abhängigkeit der Outlet-Konzentration vom Drehwinkel der FLEC. Das eingefügte Schema stellt die Position der Quellen auf der Probenplatte

te dar. Die Konzentration der Substanzen nach einer vollen Drehung (360°) ist dabei als Referenz auf 100 % gesetzt. Die Absolutkonzentrationen in der Zelle lagen für die benutzten Testsubstanzen zwischen 350 und 1500 ng/l.

Es ist erkennbar, daß der Abstand der Quelle vom Einlaßspalt einen großen Einfluß auf die Winkelabhängigkeit hat: In der Reihenfolge S3, S2, S1 wird die Winkelabhängigkeit der Ausgangskonzentration immer geringer – diese Tatsache deckt sich gut mit den Ergebnissen der Luftgeschwindigkeitsmessung, bei der die winkelabhängigen Luftgeschwindigkeitsunterschiede zur Mitte der FLEC hin immer geringer wurden.

Je weiter eine Emissionsquelle aus der Einlaßachse gedreht wird, desto geringer wird die Konzentration ihres Emittenden am Kammerausgang. Die rechtwinklig zu den anderen Quellen angebrachte Quelle S4 zeigt erwartungsgemäß umgekehrte Konzentrationsabweichungen, denn sie liegt zuerst in einer wenig durchströmten Zone und wird langsam in die Einlaßachse gedreht; entsprechend steigt die Konzentration ihres Emittenden zuerst an.

Alle Quellen im Außenbereich der FLEC zeigen bei einer vollen Umdrehung, jeweils bei Positionierung entlang der Einlaßachse, die erwarteten zwei Maximalkonzentrationen. Die Symmetrie des Strömungsfeldes läßt sich in den Konzentrationsabweichungen sehr gut wiedererkennen (vergleiche Abbildung 5.17, S. 72).

Unabhängig von der Tatsache, daß hier eine *worst-case*-Probe verwendet wurde, sind die Abweichungen gerade für die Quellen nahe am Einlaßspalt überraschend hoch. Bei der Vermessung von Proben mit natürlichen Inhomogenitäten (Lösemitteleinschlüsse in Lacken, Harzgallen in Holzoberflächen u.ä.) könnte neben der Möglichkeit, daß sich die Quelle im Erfassungsbereich der FLEC befinden kann oder nicht, zusätzlich die radiale Position der Quelle in der Zelle einen signifikanten Einfluß auf das Meßergebnis haben. Nur das Vermessen desselben Oberflächenbereichs vor und nach einer 90° -Drehung würde einen Hinweis auf eventuelle Inhomogenitäten der Probe geben.

5.5.3 Dynamische Experimente mit Senke

Nach Messungen in den leeren Kammern wird im folgenden Abschnitt ein Vergleich der verwendeten Emissionsprüfkammern mit einer definierten Senke vorgestellt. Dabei wird eine Gipskartonplatte mit einer Außenfläche von 1 m^2 (für die 1 m^3 -Kammern) bzw. 101.5 cm^2 (für die 23.5l-Kammer) als „Probe“ verwendet. Das Material wurde vor dem ersten Experiment bei 200°C und einer Luftwechselrate von 2 h^{-1} vier Tage lang vorkonditioniert, so daß es in den betrachteten Temperaturbereichen emissionsfrei war

und nur noch als Senke fungierte. Nach einwöchiger Lagerung bei Normklima (23 °C , 45 % r.F.) war die Gleichgewichtsfeuchte wieder erreicht. Bei den Vergleichsmessungen der 1m³-Kammern wurde stets dieselbe Platte verwendet. Ebenso wie bei den Experimenten ohne Senke wurde in den Kammer eine Temperatur von 23 °C und eine relative Luftfeuchte von 45 % eingestellt. Die Abbildungen 5.36, 5.37 und 5.38 zeigen die normierten Abklingkurven in den einzelnen Kammern. Die mit der VOC-Mischung gemessenen Abklingkurven sind in Anhang auf Seite 134 zu finden.

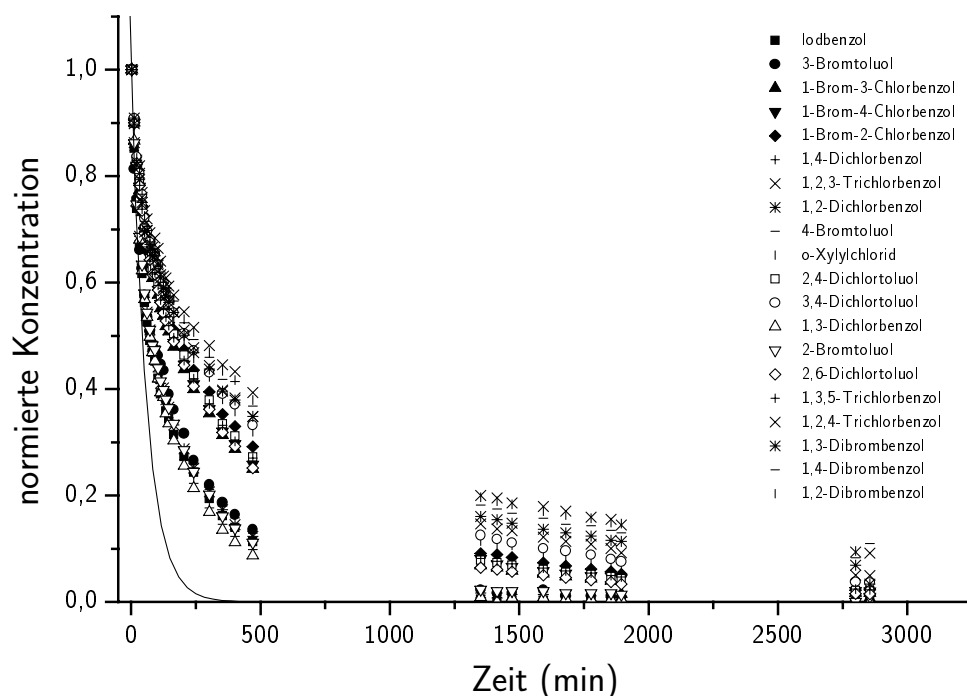


Abbildung 5.36: Abklingkurven in der 1m³-Glaskammer mit Senke. Der Mittelwert aller $t_{0,3c_0}$ beträgt 442 Minuten, die Standardabweichung 244 Minuten.

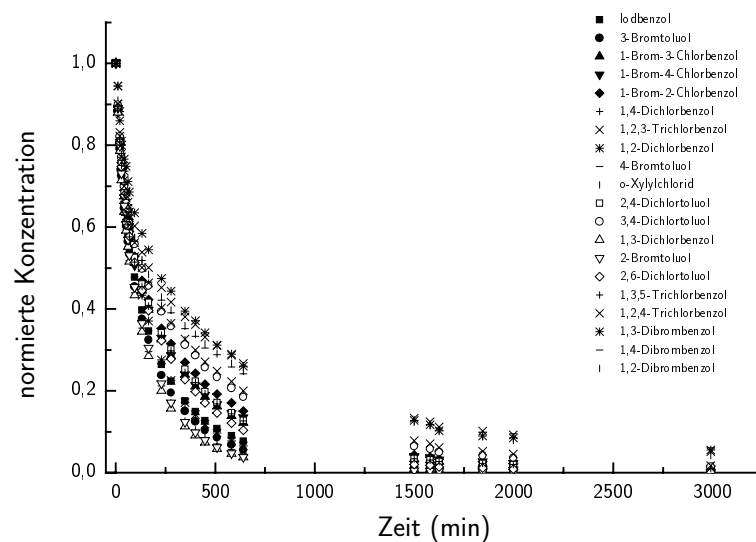


Abbildung 5.37: Abklingkurven in der 1m³-Edelstahlkammer mit Senke. Der Mittelwert aller $t_{0.3c_0}$ beträgt 304 Minuten, die Standardabweichung 127 Minuten.

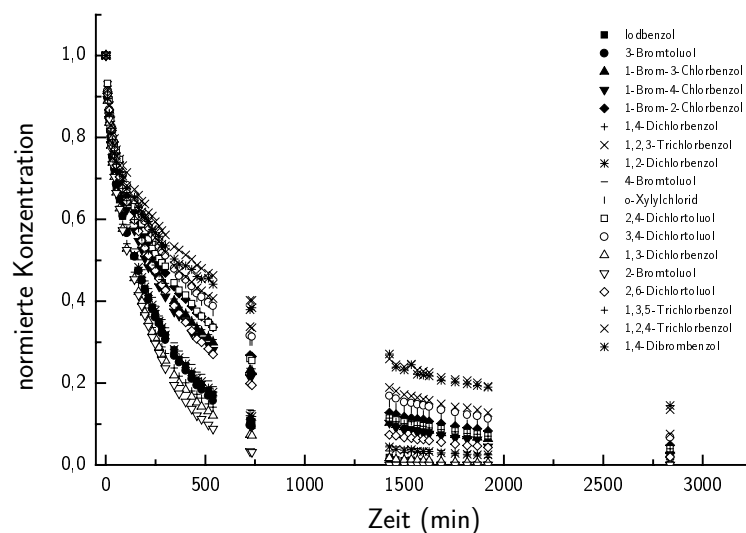


Abbildung 5.38: Abklingkurven in der 23.5l-Glaskammer mit Senke. Der Mittelwert aller $t_{0.3c_0}$ beträgt 576 Minuten, die Standardabweichung 312 Minuten.

Die Unterschiede in den Abklingkurven der einzelnen Substanzen sind bei der 23.5l-Kammer wesentlich größer als in den Kubikmeterkammern und deuten auf einen stärker ausgeprägten Sinkeffekt hin. Während bei den Kubikmeterkammern jeweils dieselbe Platte vermessen wurde, kam in der 23.5l-Kammer ein eigener Zuschnitt zu Anwendung, so daß möglicherweise Inhomogenitäten im Material den Effekt hervorrufen. Da auf der anderen Seite der Effekt sehr deutlich ist und alle Probenplattenstücke aus einer Platte geschnitten wurden, besteht weiterhin die Möglichkeit, daß die wesentlich kleineren Luftgeschwindigkeiten in der 23.5l-Kammer den Abklingprozeß beeinflussen.

Nicht auszuschließen ist auch, daß der größere Anteil von Schmalflächen bei der Probenplatte für die kleine Kammer den stärkeren Sinkeffekt bewirkt. Bei geringer Homogenität des Materials könnte eine bessere Zugänglichkeit des Platteninnern durch die Schmalflächen durchaus für den Effekt verantwortlich sein. Die gute Durchdringbarkeit des Materials (siehe Abschnitt 5.7.2, Seite 118) spricht allerdings gegen einen solchen Einfluß.

5.5.4 Bewertung der dynamischen Experimente mit und ohne Senke

Zur Klassifizierung der bei den Experimenten ohne und mit Senke erhaltenen Daten wurde eine Clusteranalyse durchgeführt. Dazu wurden die angefalteten Parameter des 2-Parameter-Models (siehe Abschnitt 3.6) für alle Halogenaromaten und alle Kammerexperimente in einer Matrix zusammengefaßt. Die hierarchische Clusteranalyse dieser Matrix unter Verwendung euklidischer Distanz und Aggregation mit Ward's Methode führte zu dem in Abbildung 5.39 dargestellten Dendrogramm.

Das Dendrogramm zeigt hohe Ähnlichkeiten der Experimente mit Senke untereinander. Die Experimente in der leeren 1m³-Glaskammer und der leeren 23.5l-Glaskammer bilden Cluster etwas geringerer Ähnlichkeit und sind eher den Experimenten mit Senke als dem im HCE 1000 zuzuordnen. Das letztere bildet den Cluster mit der geringsten Ähnlichkeit zu allen anderen, eine Tatsache, die möglicherweise mit dem vollständigen Fehlen eines Sinkeffekts in der Kammer zu begründen ist.

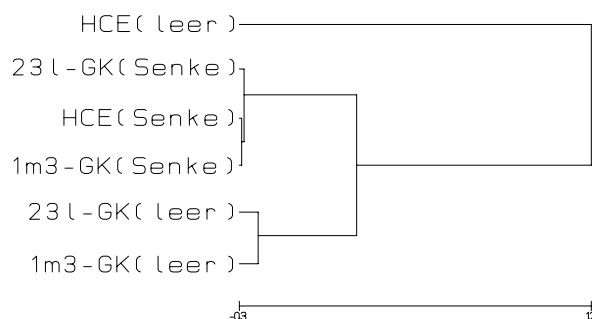


Abbildung 5.39: Ergebnis der hierarchischen Clusteranalyse der Experimente mit und ohne Senke.

Die durch die Clusteranalyse vorgeschlagene Gruppierung der Experimente kann auch durch Diskussion der Experimente leicht nachvollzogen werden: Die Daten für das Abklingverhalten der Halogenaromatenmischung in den einzelnen Kammern mit und ohne Senke zeigte, daß in den leeren Glaskammern ein Aufspalten der Abklingkurven auftritt, welches bei der Edelstahlkammer nicht beobachtet werden kann. Werden die Meßdaten mit Senke verglichen, so ähneln diese sich stärker. Der leichte Sinkeffekt bei den Glaskammern wird von der Probenplatte deutlich übertroffen.

Bei der Betrachtung der $t_{0.3c_0}$ -Werte der Experimente mit Senke fällt auf, daß trotz der Benutzung *derselben* Probenplatte in den Kubikmeterkammern bemerkenswerte Differenzen in den zeitlichen Verzögerungen auftreten. Ein Vergleich der relativen Standardabweichungen (Glaskammer: 55%, Edelstahlkammer: 28%) deutet an, daß in der Glaskammer noch andere Prozesse stattfinden, die zu einem wesentlich stärkeren Aufspreiten der Abklingkurven führen. Während die $t_{0.3c_0}$ -Werte für leichtflüchtige Substanzen (4-Bromtoluol Glaskammer: 198, Edelstahlkammer: 201; 1,3-Dichlorbenzol Glaskammer: 160, Edelstahlkammer: 155 min.) bei den Senkenexperimenten beider Kammern eine vergleichbare Größe haben, weisen die $t_{0.3c_0}$ -Werte schwerflüchtiger Substanzen sehr große Unterschiede auf (1,2,3-Trichlorbenzol Glaskammer: 1234 min, Edelstahlkammer: 896 min).

Auch unter Berücksichtigung des in diesem Falle additiv wirkenden Sinkeffekts der leeren Glaskammer zeigt die Probenplatte in der Edelstahlkammer einen geringeren Sinkeffekt als in der Glaskammer. Da die Bildung von Totzonen in den Kammern bei der Positionie-

rung der Probenplatten praktisch ausgeschlossen wurde, müssen also andere Parameter der Glaskammer für den Effekt verantwortlich sein. Die mittleren Luftgeschwindigkeiten sind in beiden Kammer von ähnlicher Größe. Die wesentlich turbulenterer Strömung in der Glaskammer sollte eher zu einer Verringerung der Dicke der Diffusionsschicht führen und damit einen schnelleren Transport der Substanzen aus der Platte bewirken.

Daß der Verlauf der Abklingkurven ganz offensichtlich stark vom Siedepunkt der verwendeten Substanzen abhängt, zeigt die Auftragung der $t_{0,3c_0}$ -Werte gegen die Siedetemperatur der einzelnen Substanzen in Abbildung 5.40.

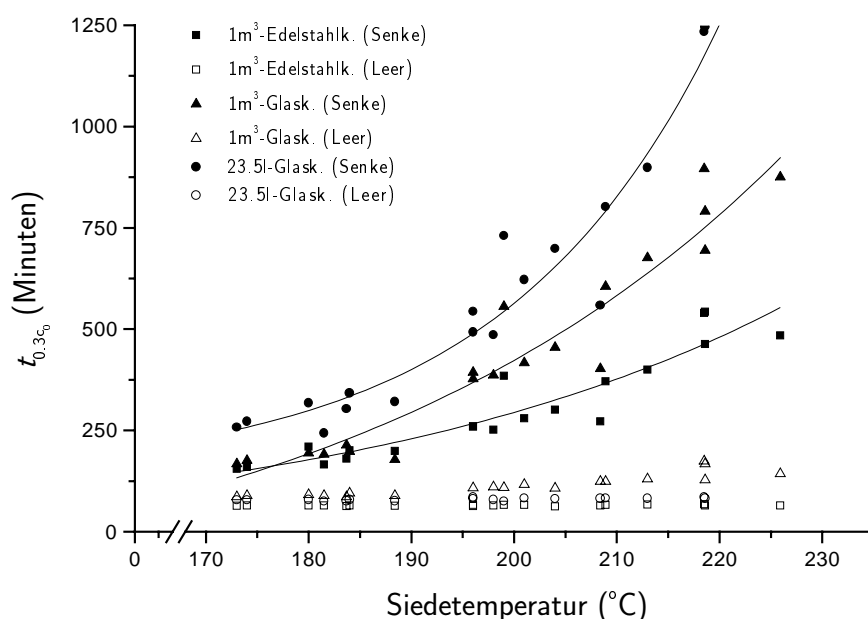


Abbildung 5.40: Abhängigkeit der $t_{0,3c_0}$ -Werte von der Siedetemperatur.

Deutlich erkennbar ist das exponentielle Ansteigen der $t_{0,3c_0}$ -Werte bei größer werdenden Siedetemperaturen. Dieser nichtlineare Effekt erzeugt auch die großen Standardabweichungen bei der Berechnung der $t_{0,3c_0}$ -Werte. Auffallend ist, daß die Kurven der Kubikmeterkammern mit Senke zunächst sehr ähnlich verlaufen und sich erst bei Siedepunkten größer als 190 °C deutlich voneinander entfernen. Hingegen treten bei der 23.5l-Kammer von vornherein, also auch schon bei leichtflüchtigen Substanzen, wesentlich höhere $t_{0,3c_0}$ -Werte auf. Dieser Verlauf spricht für einen Schmalflächeneinfluß bei der kleinen Kammer.

5.5.5 Statistische Analyse der Kammerexperimente mit Senke

Die verwendete Halogenaromatenmischung zeigt eine große Varianz der physikalischen Eigenschaften bei gleichzeitigem schmalen Siedebereich. Daher sollte mit entsprechenden statistischen Methoden feststellbar sein, ob neben dem Siedepunkt auch noch andere Stoffeigenschaften das Verhalten einer Substanz gegenüber einer Senke beeinflussen. Zunächst wurde eine Hauptkomponentenanalyse der Meßdaten durchgeführt, um Abhängigkeiten zwischen Substanzeigenschaften und dem Verhalten der Substanzen in der Kammer zu ermitteln.

Die im HCE 1000 mit Senke erhaltenen experimentellen Abklingdaten wurden dazu mit dem Sinkmodell angefitet und die Modellparameter k_3 , k_4 und w bestimmt. Diese drei Parameter wurden zusammen mit bekannten Stoffkonstanten für jede Substanz in eine Matrix (20 x 13) eingetragen und nach Normierung und Zentrierung der Spalten eine Hauptkomponentenanalyse durchgeführt. Die Abbildung 5.41 zeigt die Eigenwerte und die kumulierte erklärte Varianz der Komponenten. Beide Größen können dazu benutzt werden, die Anzahl der Komponenten (= Achsen) zu bestimmen, die zur vollständigen Beschreibung des Datensatzes notwendig ist. Die kumulative erklärte Varianz gibt an, welchen Anteil der Gesamtvarianz des Datensatzes man durch zusätzliche Betrachtung einer weiteren Achse in die Auswertung mit einbezieht. Im konkreten Fall können mit drei Achsen bereits 79 % der Gesamtvarianz des Datensatzes erklärt werden.

Mit verschiedenen Kriterien kann zudem durch eine Eigenwertanalyse die Anzahl zur Beschreibung notwendiger Komponenten ermittelt werden. Auf eine aufwendige Kreuzvalidierung soll hier aber verzichtet werden, da sowohl das *Eigenwert-Eins-Kriterium* (Komponenten mit Eigenwerten kleiner eins können vernachlässigt werden) als auch der *Scree-Test* (Verlauf der Eigenwerte, Steigungsänderung im Eigenwert/Komponentendiagramm) die Benutzung der ersten drei Achsen nahelegt.

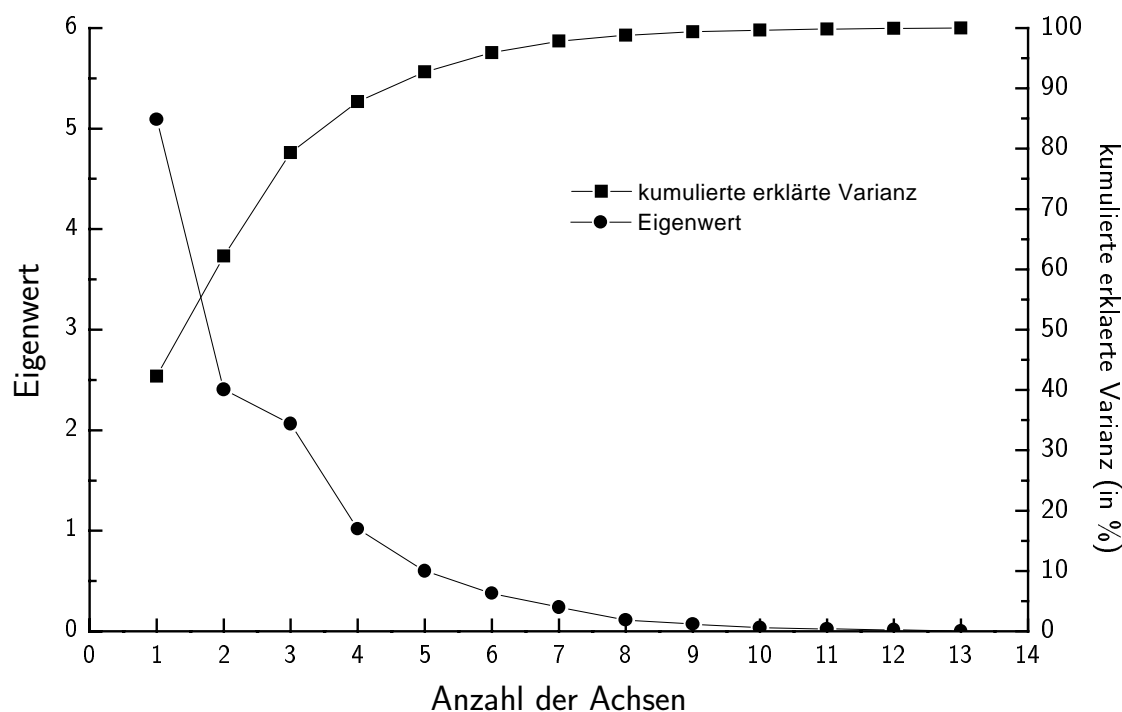


Abbildung 5.41: Eigenwerte und kumulierte erklärte Varianz der Hauptkomponentenanalyse.

In Abbildung 5.42 sind die Achsen 1 und 2 gegeneinander aufgetragen, Abbildung 5.43 zeigt die Auftragung der Achsen 1 und 3. In den Graphen sind die Fitparameter w (w), k_3 (k_3), k_4 (k_4) sowie die physikalischen Eigenschaften der eingesetzten Substanzen Siedepunkt (sdp), Schmelzpunkt (smp), Molmasse (molm), spezifisches Gewicht (spezGew), Brechungsindex (nD), Dielektrizitätskonstante (diEK), Dipolmoment (dipolmom), Dampfdruck (dampfdr), Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient (o/w) und das Molekylvolumen (Molvol) eingetragen.

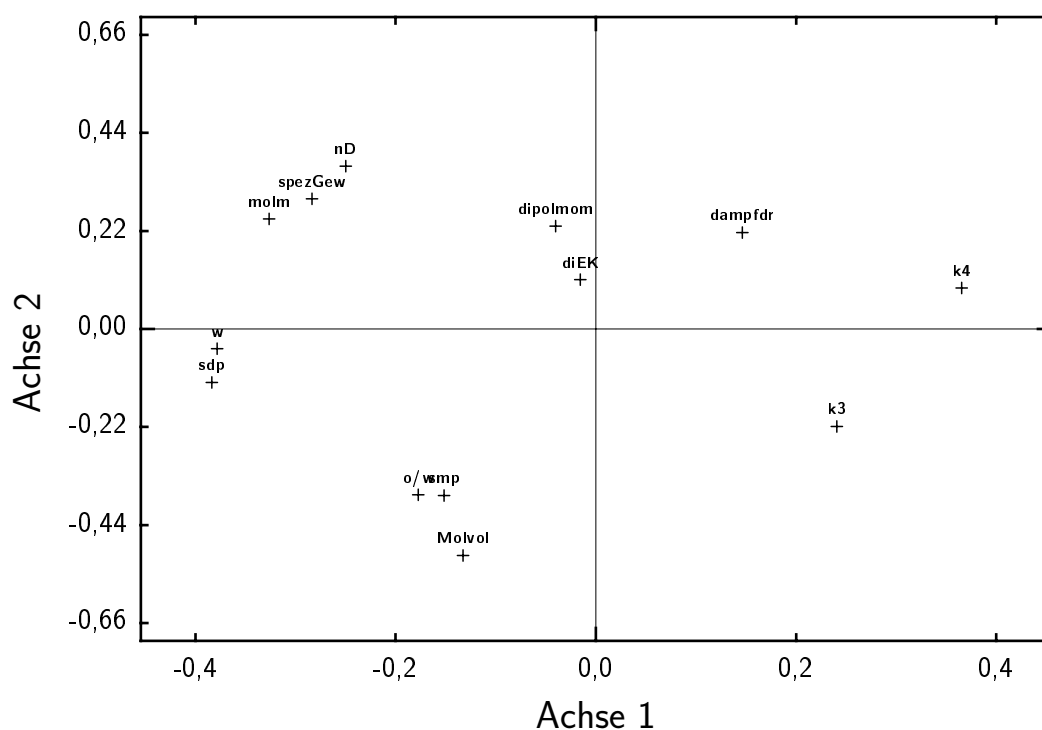


Abbildung 5.42: Hauptkomponentenanalyse eines Senkenexperimentes: Ladungsdiagramm der Achsen 1 und 2.

Ein Ladungsdiagramm ist eine Projektion der Merkmale auf die berechneten Hauptkomponentenachsen. Die Anordnung der einzelnen Parameter im Ladungsdiagramm gibt Aufschluß über die Korrelation der Parameter, die Größe der Ladung gibt den Einfluß des Parameters auf die Hauptkomponente wieder. Ladungen nahe am Achsennullpunkt sind also für die Varianz der Hauptkomponente unwichtig.

In der Auftragung der ersten beiden Hauptachsen ist erkennbar, daß eine starke Korrelation zwischen dem Fitparameter w und dem Siedepunkt besteht. Für die Varianz der beiden Achsen ist die Dielektrizitätskonstante unerheblich. k_4 und w zeigen keine Korrelation zum Dipolmoment (die Ladungsvektoren stehen senkrecht zueinander), alle drei Fitparameter korrelieren nur schwach mit den Parametergruppen Molmasse–spezifisches Gewicht–Brechungsindex sowie Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient–Schmelzpunkt–Molekülvolumen.

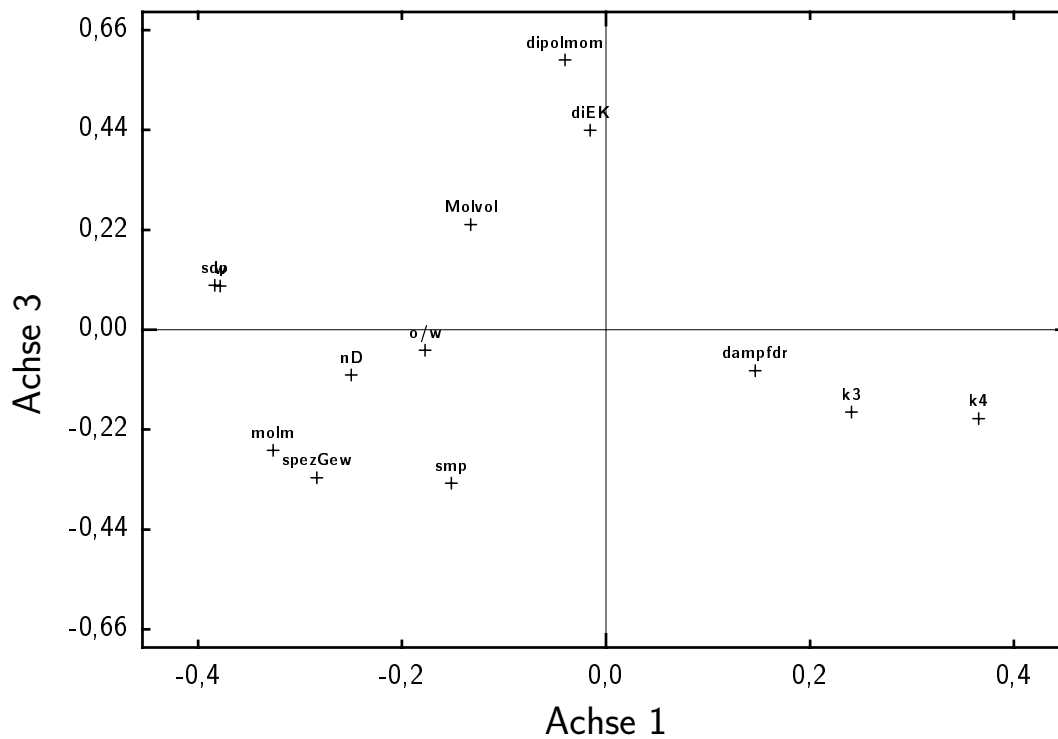


Abbildung 5.43: Hauptkomponentenanalyse eines Senkenexperimentes: Auftragung der Achsen 1 und 3.

Unter Einbeziehung der dritten Hauptkomponente (Abb. 5.43) wird eine Abhängigkeit der Fitparameter k_3 und k_4 vom Dampfdruck erkennbar, zudem wird die starke Korrelation von w mit dem Siedepunkt bestätigt.

Für die Stoffkonstanten wurde zudem die Art der Korrelation überprüft. Die *Pearson Product Moment Correlation* für die drei Fitparameter lieferte das in Tabelle 5.1 gezeigte Ergebnis:

Tabelle 5.1: Korrelation der Stoffeigenschaften mit den Fitparametern: – keine Korrelation, \nearrow Fitparameter vergrößert sich bei steigendem Zahlenwert der Stoffeigenschaft, \searrow Fitparameter verkleinert sich bei steigendem Zahlenwert der Stoffeigenschaft.

Stoffeigenschaft	Anzahl n	Fitparameter		
		k_3	k_4	w
Siedepunkt	20	–	\searrow	\nearrow
Molmasse	20	–	\searrow	\nearrow
Schmelzpunkt	20	–	–	–
spez. Gewicht	19	–	–	\nearrow
Brechungsindex	19	–	–	–
Dampfdruck	11	–	\nearrow	\searrow
Octanol–Wasser–Verteilungskoeffizient	20	–	–	–
Dielektrizitätskonstante	13	–	–	–
Dipolmoment	20	–	–	–
Molekülvolumen	20	–	\searrow	\nearrow

Es gibt demzufolge keine Korrelation zwischen dem k_3 -Parameter und den untersuchten physikalischen Eigenschaften der Substanzen. Der Fitparameter k_4 wächst bei steigendem Dampfdruck der Komponenten und fällt bei steigendem Siedepunkt, Molekülvolumen und steigender Molmasse. Dieses Verhalten ist plausibel, da k_4 die Geschwindigkeitskonstante für das Verlassen der Senke ist und beispielsweise das Verlassen der Kammer bei steigendem Siedepunkt der betrachteten Substanzen zunehmend schwieriger sein sollte.

Der Parameter w , dessen Größe der in der Senke adsorbierten Stoffmenge proportional ist, zeigt entsprechend umgekehrtes Verhalten. Hier steigt w bei wachsender Größe von Siedepunkt, Molmasse, spezifischem Gewicht und Molekülvolumen und fällt bei steigendem Dampfdruck.

Zur quantitativen Betrachtung der Zusammenhänge zwischen Stoffeigenschaften und Kammerverhalten wurde eine schrittweise lineare Regression der physikalischen Konstanten auf einen Fitparameter vorgenommen. Dabei wurde in jedem Schritt die Stoffeigenschaft mit dem geringsten Einfluß auf den Fitparameter eliminiert (Backward Stepwise Regression), so daß nur Eigenschaften mit signifikanter Wirkung in das endgültige multilineare Modell einfließen. Der Korrelationskoeffizient r^2 bei der Modellierung von k_4 sank dabei von 0.923 (alle Variablen im Modell) auf 0.905 (drei Variablen im Modell), bei der Modellierung von w nahm er von 0.924 (alle Variablen im Modell) auf 0.880 (eine

Variable im Modell) ab.

Die daraufhin berechneten multilineareren bzw. linearen Regressionsgleichungen lauten:

$$\begin{aligned}k_4 &= 0.0252 - (0.000117 \cdot \text{sdp}) - (0.00000107 \cdot \text{smp}) + (0.00000821 \cdot \text{molm}) \\w &= -24.1 + (0.142 \cdot \text{sdp})\end{aligned}$$

Wird eine der Testsubstanzen vor der Regression aus dem Rohdatensatz entfernt, so können mit der entstehenden Gleichung die k_4 - und w -Parameter dieser Substanz mit Fehler im Bereich von 10 – 20% berechnet werden.

Die Fitparameter, die mit der VOC-Substanzmischung unter gleichen Bedingungen erhalten wurden, lassen sich mit diesen linearen Funktionen nicht berechnen, so daß das Modell nicht dazu verwendet werden kann, Vorraussagen über k_4 - und w -Parameter nicht vermessener Substanzen mit bekannten Siede- und Schmelzpunkten bei dieser Senke zu machen. Versuche, die Abhängigkeit zwischen w und dem Siedepunkt mit einer Exponentialfunktion anzupassen, führte ebenfalls nicht zu verwertbaren Ergebnissen. So wird der w -Parameter von Decan (Siedepunkt 174 °C) zu 2,51 berechnet (gemessen 1,50), der von 2-Butoxyethanol (Siedepunkt 171 °C) wegen des ähnlichen Siedepunktes zu 2,34 (gemessen 12,46). Da polare Wechselwirkungen nicht in das Model eingehen, können die Unterschiede zwischen den Substanzen nicht richtig erfasst werden.

5.5.6 Wiederfindung von Substanzen über komplette Experimente

Um einen Eindruck von der Größe der *irreversiblen* Senken bei den Experimenten zu bekommen, wurden für einige Substanzen die Teildatensätze (Anstieg, Abklingen, Ausheizen) bei den einzelnen Experimenten zu jeweils einem Datensatz zusammengefügt (siehe Abb. 5.44). Die Fläche unter dem Kurvenzug entspricht der in der Kammer vorhandenen bzw. aus den Senken freigesetzten Substanzmenge. Im idealen Fall sollte diese Menge genau der zudosierten Menge entsprechen.

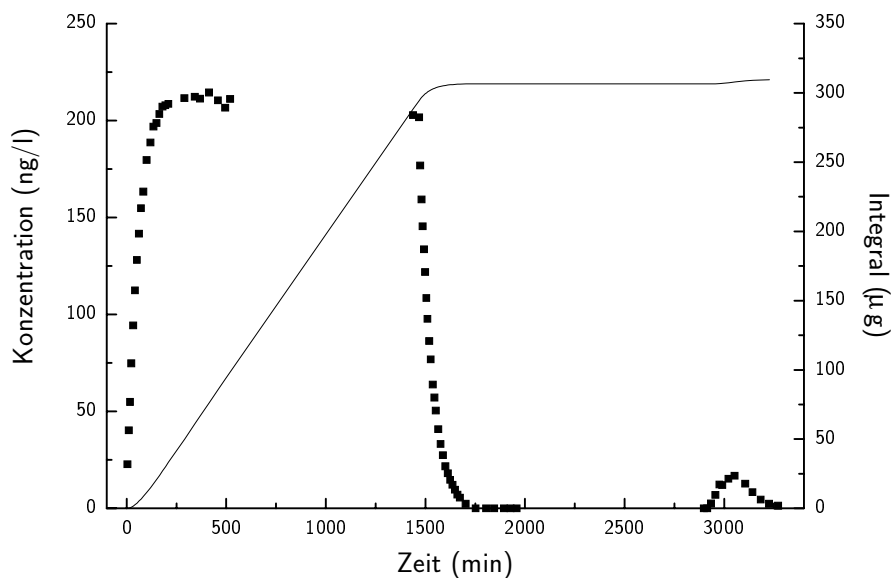


Abbildung 5.44: Integration eines kompletten Experimentes zur Bestimmung der Wiederfindungsrate.

Die Abbildung 5.45 zeigt die über alle Halogenaromaten gemittelte prozentuale Wiederfindung und die Standardabweichung bei den einzelnen Experimenten. Da aber die Bestimmung der zudosierten Substanzmenge nur mit wenigen Datenpunkten erfolgte (die Messung diente nur der Kontrolle der Zudosierung), wurde der Mittelwert der zudosierten Konzentration für die Integration benutzt. Bei den Messungen am HCE 1000 bestand zudem keine Möglichkeit, die zudosierte Substanzmenge überhaupt zu erfassen. Deswegen wurde bei diesen Experimenten die Ausgleichskonzentration während der Anstiegsphase zur Berechnung der zugegebenen Stoffmenge benutzt.

In Anbetracht der zu erwartenden Schwankungen in der Zudosierung, der wenigen Datenpunkte für die Zudosierung und der Ungenauigkeiten bei der Integration selbst (es wurde die Trapezmethode verwendet), stimmen die berechneten Wiederfindungsraten sehr gut mit den erwarteten Werten überein. Durch die verhältnismäßig lange Zudosierdauer spielen Abkling- und Ausheizphase nur eine untergeordnete Rolle bei der Integration. Schon während der Zudosierung verläßt über 90 % der zugegebenen Substanzmenge die Kammer wieder (siehe Integralverlauf in Abbildung 5.44).

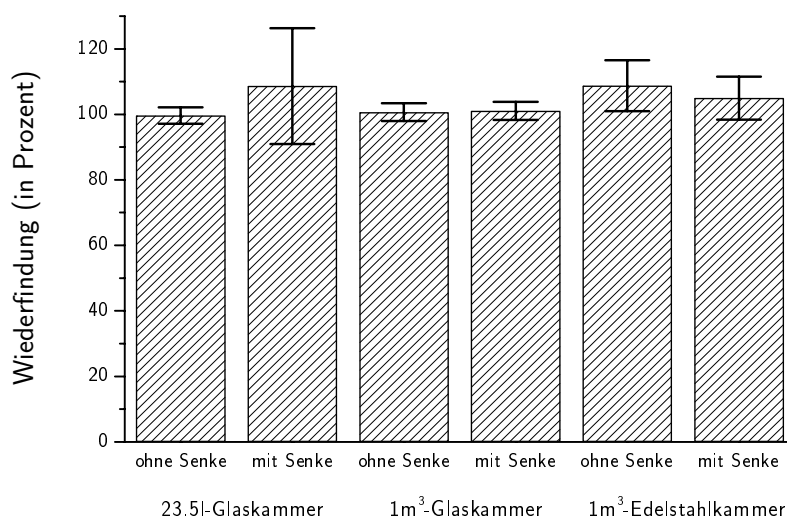


Abbildung 5.45: Prozentuale mittlere Wiederfindung nach der Integrationsmethode.

Die größeren Abweichungen bei den Experimenten mit der Edelstahlkammer sind durch die Verwendung der Ausgleichskonzentration zur Bestimmung der zugegebenen Substanzmenge begründet. Gerade für die schwerer flüchtigen Stoffe ist die wirkliche Ausgleichskonzentration unter Umständen noch gar nicht erreicht, so daß die zudosierte Menge zu klein angesetzt wird und deswegen die Wiederfindung über 100 % beträgt.

Ansonsten ist erwartungsgemäß festzustellen, daß die Abweichungen bei den Experimenten mit Senke größer sind als bei denen ohne Senke. Grund dafür ist das größere Rauschen im Chromatogramm beim Ausheizen mit der Probenplatte in der Kammer, ein Effekt, der insbesondere hochsiedende Substanzen betrifft. Die Gipskartonplatte führt aber auch zu einer Verfälschung der Feuchte in der Kammer, da sie große Mengen Wasser aufnehmen kann. In der Ausheizphase kann die freigesetzte Wassermenge zu Problemen bei der GC-Analytik führen.

Die hier vorgestellte Methode der Integration über ganze Experimente ist zweckmäßig, um Kammerlecks und Fehler in der Zudosierung aufzuspüren, für den Vergleich von Prüfkammern hingegen ist die Empfindlichkeit nicht ausreichend. Der Anteil der Sinkeffekte am Stoffumsatz wird durch die hohen Stoffumsätze bei der Zudosierung überdeckt. Mit relativ kurzen Zudosierzeiten könnte das Verhältnis zugunsten der Sinkeffekte verbessert werden, allerdings besteht dann die Möglichkeit, daß in „langsamen“ Senken kei-

ne nennenswerten Substanzmengen deponiert werden können und diese dadurch nicht erkannt werden.

5.6 Einfluß einiger Parameter auf die Ergebnisse von Kammeruntersuchungen

5.6.1 Einfluß des Kammermaterials

Das Material der Kammerwand hat üblicherweise einen größeren Flächenanteil bei einem Experiment als die Probe selbst. In günstigster technisch realisierbarer Bauweise (Würfel) beträgt die Kammerwandfläche für eine 1 m³-Kammer immer noch 6 m². Daher ist der Einfluß des Kammermaterials auf die dynamische Wiederfindung für die Beurteilung von Emissionsprüfkammern durchaus von Interesse.

Die gängigen Materialien für VOC-Kammern sind Glas und Edelstahl. Die Ergebnisse der dynamischen Untersuchungen an leeren 1 m³-Kammern wurden bereits in Abschnitt 5.5.2 vorgestellt. Dabei zeigte sich, daß die leere Edelstahlkammer keine erkennbaren Sink-Effekte bewirkte, wohingegen in der Glaskammer eine leichte Aufspaltung der Abklingkurven unterschiedlicher Substanzen beobachtet werden konnte.

Um festzustellen, ob dieser Effekt durch das Kammermaterial Glas oder durch andere Einbauten der 1 m³-Glaskammer hervorgerufen wurde, war das folgende Experiment geeignet:

In die Edelstahlkammer wurden neun Glasplatten der Größe 34 x 100 cm² gebracht, deren Außenfläche der Innenfläche der Glaskammer entsprachen. Wird der Sink-Effekt in der Glaskammer durch das Wandmaterial bewirkt, so müßte in diesem Fall die mit Glas beladene Edelstahlkammer eine sehr ähnliche Aufspaltung der Abklingkurven zeigen. Das Experiment wurde mit der Halogenaromatenmischung unter denselben Bedingungen wie die dynamischen Messungen an leeren Kammern durchgeführt. Die Abbildung 5.46 zeigt nebeneinander die unter Normalbedingungen aufgenommenen Abklingkurven in der leeren Edelstahlkammer, der leeren Glaskammer und der mit Glas beladenen Edelstahlkammer.

5.6 Einfluß einiger Parameter auf die Ergebnisse von Kammeruntersuchungen

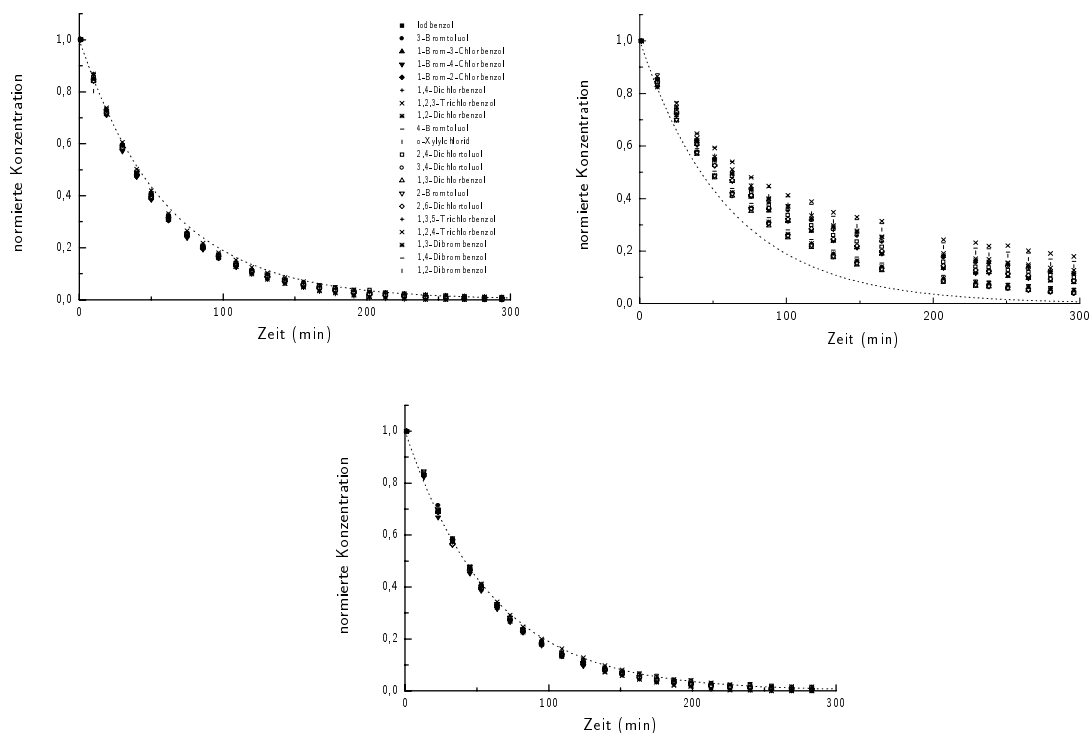


Abbildung 5.46: Einfluß des Kammermaterials: a) Leere 1 m³-Edelstahlkammer. b) Leere 1 m³-Glaskammer. c) Mit Glas beladene 1 m³-Edelstahlkammer.

Es zeigte sich, daß das Kammermaterial Glas selbst offensichtlich keinen oder nur einen geringen Anteil an dem in der 1 m³-Glaskammer beobachteten Sink-Effekt hat. Die minimalen Abweichungen zwischen den Abklingkurven in der unbeladenen und beladenen Edelstahlkammer sind vermutlich eher auf eine durch die Glasplatten eingeschränkte Durchmischung zurückzuführen als auf Adsorptionserscheinungen. Damit ist bewiesen, daß das Kammermaterial selbst in diesem Falle nur eine untergeordnete Rolle bei der Entstehung von Sink-Effekten in leeren Kammern spielt. Bei dem hier verwendeten Konzentrationsbereich und der mit diskontinuierlicher Probenahme möglichen Zeitaufösung überdecken Effekte durch andere Kammerkomponenten (Dichtungen, Lüfter, Kabel) in jedem Fall die Effekte des Wandmaterials.

5.6.2 Einfluß der Feuchtigkeit

Die Luftfeuchte ist ein wichtiger Parameter bei Kammeruntersuchungen. Sie wird bei VOC-Messungen üblicherweise auf konstant 45 % r.F. gehalten, denn sie beeinflusst sowohl das Kammermaterial als auch das Probenmaterial. Dabei kann neben der Belegung der Materialoberfläche mit Wasser auch eine Quellung des Probenmaterials die Meßergebnisse verändern. Die Belegung der Oberflächen mit Wasser kann eine Verringerung der zur Adsorption von Substanzen zur Verfügung stehenden aktiven Zentren zur Folge haben. Andererseits ist aber auch die verstärkte Absorption von polaren Komponenten in der Wasserhaut möglich.

Die Quellung hingegen beeinflusst eher die Diffusion von flüchtigen Substanzen in ein Material. Hier kann, insbesondere bei Materialien aus pflanzlichen Rohstoffen (Baustoffe, Dämmstoffe, Textilien, faserhaltige Materialien) die Quellung der äußeren Bereiche Poren verschließen, durch die eine Diffusion von Substanzen bei geringeren Feuchten möglich ist. Baustoffe wie die bei dieser Arbeit untersuchte Gipskartonplatte können verhältnismäßig große Wassermengen aufnehmen (siehe Abb. 5.47), so daß mit einer Veränderung der Sinkeffekte zu rechnen ist.

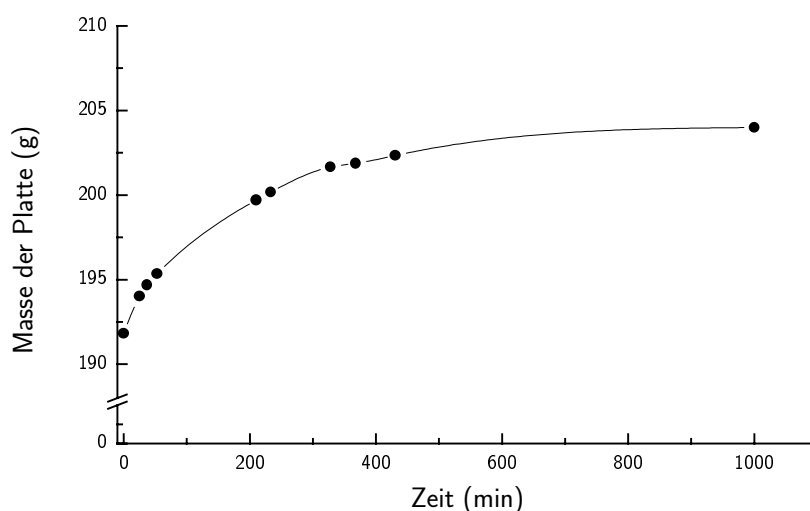


Abbildung 5.47: Wasseraufnahme der getrockneten Gipskartonplatte. Die Platte wurde zuvor 48 h bei 120 °C getrocknet und auf einer Analysenwaage die Gewichtszunahme bei 23 °C und ca. 50 % rel. Luftfeuchte bestimmt.

Zusätzlich zu den direkten Einflüssen der Luftfeuchte auf Kammeruntersuchungen muß beachtet werden, daß das Einbringen einer Probe in die Prüfkammer u.U. für mehrere Stunden bis Tage die eingestellte Luftfeuchte verändert, da das Material unter den gegebenen Umständen Wasser aufnimmt oder abgibt.

Um den Einfluß der Kammerfeuchte auf eine Senke zu bestimmen, wurde die Gipskartonplatte in der Edelstahlkammer drei Tage lang bei 120 °C ohne Befeuchtung der Zuluft getrocknet. Die Aufnahme der Anstiegs-, Abkling-, und Ausheizkurve erfolgte bei 23 °C und einem Luftwechsel von 1 h⁻¹, dabei wurde gereinigte Preßluft mit einem Taupunkt von ca. -10 °C eingesetzt. Danach wurde die Platte drei Tage lang bei Standardklima (23 °C , 45 % r.F.) belassen und das Experiment wiederholt. Die Kammer blieb während der gesamten Zeit verschlossen, so daß Beeinträchtigungen durch die Position der Probe u.ä. vermieden wurden.

Die Abbildung 5.48 zeigt die ersten 500 Minuten der normierten Abklingkurven der Experimente.

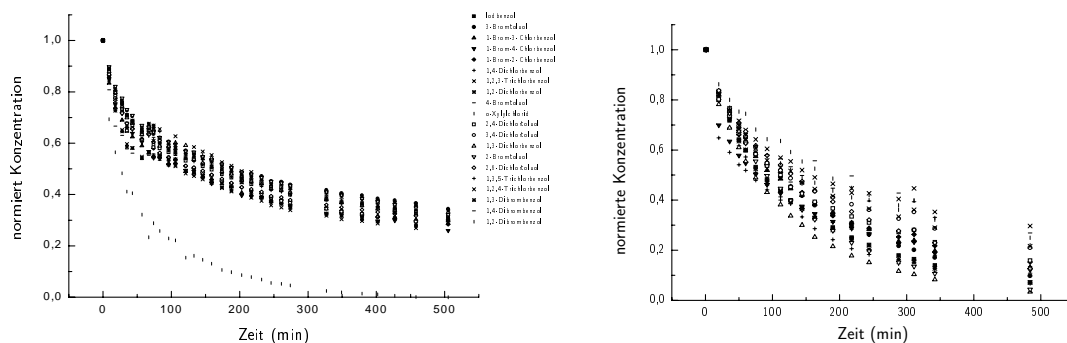


Abbildung 5.48: Normierte Abklingkurven der getrockneten (links) und der normal klimatisierten Gipskartonplatte (rechts) als Senke.

Es ist erkennbar, daß sich die Form der Abklingkurven deutlich verändert:

- Der Abklingprozeß verläuft bei der trockenen Gipskartonplatte wesentlich langsamer als bei der Platte unter Normalfeuchte. Nach 500 Minuten liegen die Kammerkonzentrationen für viele Substanzen bei der normal befeuchteten Platte bereits unter 10 % der Anfangskonzentration, während bei der trockenen Platte noch 30 % der Anfangskonzentration gemessen werden.

- Die Unterschiede zwischen den einzelnen Substanzen werden bei der trockenen Platte geringer. Betrachtet man die Streuung der Kammerkonzentrationen nach 480 Minuten, so ist festzustellen, daß bei der feuchten Platte die Konzentrationen je nach Substanz zwischen 0 % und 30 % der Anfangskonzentration liegen. Beim Experiment mit der trockenen Platte hingegen liegen die Konzentrationen zu dieser Zeit zwischen 25 und 35 % des Startwertes. Die Streuung beträgt damit nur ein Drittel von der des Experimentes bei 45% Luftfeuchte.

Offensichtlich führt hier die Veränderung der Plattenfeuchte zu einem veränderten Stoffübergang Plattenmaterial \longrightarrow Kammerluft, denn die reine Verstärkung des Sinkeffektes durch die Trocknung der Platte sollte zu einer *größeren* Streuung der Abklingkurven führen. Die bei der trockenen Platte aufgetretene Verringerung der Streuung muß ihre Ursache in einem unspezifischen, von den unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften weitgehend unabhängigen Mechanismus der Stoffaufnahme des Probenmaterials haben. Eine Möglichkeit wäre hier, daß die Quellung des Probenmaterials zum Verschluß von Poren auf der Oberfläche führt, die im trockenen Zustand Substanzen eindringen lassen. Einige mikroskopische Aufnahmen der getrockneten Plattenoberfläche unter Zuführung feuchter Luft zeigt die Abbildung 5.49. Allerdings waren die Aufnahmen durch die Fasern an der Oberfläche beeinträchtigt, was eine Bestimmung des Porendurchmessers erschwerte.

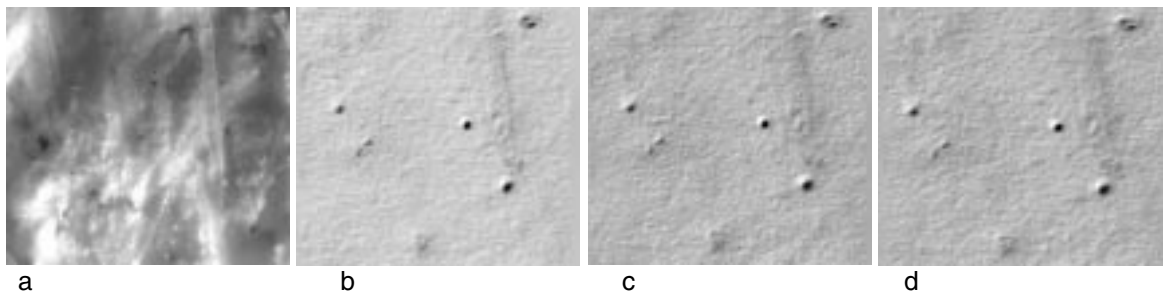


Abbildung 5.49: Mikroskopische Aufnahmen der Plattenoberfläche bei 200facher (linkes Bild) und 800facher Vergrößerung. Die rechten drei Bilder sind von der trockenen Platte (b), nach 5 min (c) und nach 25 min (d) aufgenommen.

Im beobachteten Zeitraum konnte keine Veränderung der Poren festgestellt werden. Der mikroskopischen Vergrößerung der Probe waren allerdings durch die Fasern an der Oberfläche enge Grenzen gesetzt, so daß nicht ausgeschlossen werden kann, daß noch sehr viel

kleinere Poren in dem Material vorhanden sind, die hier gar nicht vermessen wurden. Ein anderer denkbarer Mechanismus wäre darin zu sehen, daß das Trocknen des Materials einen großen Teil der Wasserhaut entfernt und damit Adsorptionsplätze freilegt, die in ihrer Anzahl und Stärke die unter Normalfeuchte vorhandenen weit übertreffen. Hier könnte dann wesentlich mehr Substanz deponiert werden, was den verstärkten Sinkeffekt erklären würde. Ist zudem ein deutliches Überangebot an starken Adsorptionsplätzen vorhanden, die mit Molekülen unabhängig von deren Eigenschaften besetzt werden können, so würde der Sinkeffekt, wie hier beobachtet, weitgehend unabhängig von der Art der Substanzen werden.

Interessant ist bei dem Experiment mit der getrockneten Platte auch der Kurvenverlauf des Chlor-o-Xylols. Die Konzentration dieser Substanz in der Kammer sinkt schneller, als die Luftwechselrate dies zuläßt. Die Abklingkurve ist deutlich von denen aller anderen Stoffe abgesetzt, was im Prinzip nur zwei Ursachen haben kann:

- Die Substanz kann in der getrockneten Senke irreversibel gebunden werden, so daß es während der Abklingphase zu keinerlei Freisetzung aus der Senke kommt und zudem nach wie vor Moleküle aus der Kammerluft am Material gebunden werden. Dies würde das schnelle Sinken der Kammerkonzentration erklären.
- Oder es kommt zu einem Abbau des Chlor-o-Xylols an der möglicherweise durch die Trocknung aktivierten Festkörperoberfläche. Die Substanz ist in dem eingesetzten Gemisch die einzige, die das Halogenatom nicht direkt am aromatischen System trägt.

Die zweite Möglichkeit konnte nicht bestätigt werden, da bei einem Abbau der Substanz in jedem Fall Abbau- oder Dimerisierungsprodukte auftreten müßten. Die GC/MS-Chromatogramme der Proben zeigten aber keine derartigen Stoffe in nennenswerten Konzentrationen an.

Andererseits wurde während der Ausheizphase nur wenig Chlor-o-Xylol nachgewiesen, die Mengen entsprachen keinesfalls den erwarteten. Eine Wiederholung des Experimentes bei 45 % r.F. brachte allerdings auffallend hohe Konzentrationen von Chlor-o-Xylol zum Vorschein, woraus, unter Berücksichtigung des Verhaltens der anderen Substanzen im Gemisch, geschlossen werden kann, daß das Chlor-o-Xylol so fest in der Gipskartonplatte adsorbiert oder gebunden ist, daß eine rein thermische Behandlung bei 100 °C nicht zu einer Freisetzung führt, die Zufuhr von Wasser (Luftfeuchte) aber eine langsame Emission bewirkt.

In der dem Experiment folgenden Ausheizphase wurden große Substanzmengen wieder freigesetzt, die Kammerkonzentration einiger Substanzen überstieg dabei deutlich die Startkonzentration der Abklingphase. Es kann also davon ausgegangen werden, daß ein Großteil der in der Senke befindlichen Substanzen dort reversibel adsorbiert ist und anders als das Chlor-o-Xylol thermisch wieder freigesetzt werden kann.

5.6.3 Einfluß der Temperatur

Die Erhöhung der Temperatur während eines Kammerexperimentes führt zu einem größeren Dampfdruck der untersuchten Substanzen, was zusammen mit einer Vergrößerung der Desorptionsrate zu einer Verringerung der meßbaren Sinkeffekte führt. Dieser Effekt wird üblicherweise zum Reinigen von Emissionsprüfkammern bei hohen Temperaturen und Luftwechselraten benutzt (Ausheizen).

Andererseits wird bei höheren Temperaturen auch die Diffusionsgeschwindigkeit größer, so daß voluminöse Senken, bei denen die Diffusion der Substanzen ins Innere einen signifikanten Anteil am Sinkeffekt hat, einen bestimmten, minimalen Sinkeffekt zeigen sollten, der auch bei Erhöhung der Temperatur nicht wesentlich geringer wird. Die zeitliche Verzögerung, die der Diffusionsprozeß in den Konzentrationsverlauf eines Experimentes einbringt, sollte sich beim Abklingen letztlich in einer langsameren Konzentrationsabnahme manifestieren. Daher sollte auch ein gewisser minimaler Sinkeffekt existieren, der bei vernachlässigbaren Adsorptionseffekt nur durch die Diffusion der Substanzen in die Senke und hinaus zustande kommt.

In der 23.5l Kammer konnte bei hohen Temperaturen das Abklingverhalten mit und ohne Senke untersucht werden. Dazu wurden bei 100 °C die Abklingkurven der Halogenaromatenmischung mit und ohne Senke gemessen und konnten mit einer Messungen mit und ohne Senke bei 23 °C verglichen werden. Abbildung 5.50 zeigt in der oberen Reihe die normierten Abklingkurven der leeren Kammern und in der unteren Reihe diejenigen mit der Gipskartonplatte in der Kammer.

5.6 Einfluß einiger Parameter auf die Ergebnisse von Kammeruntersuchungen

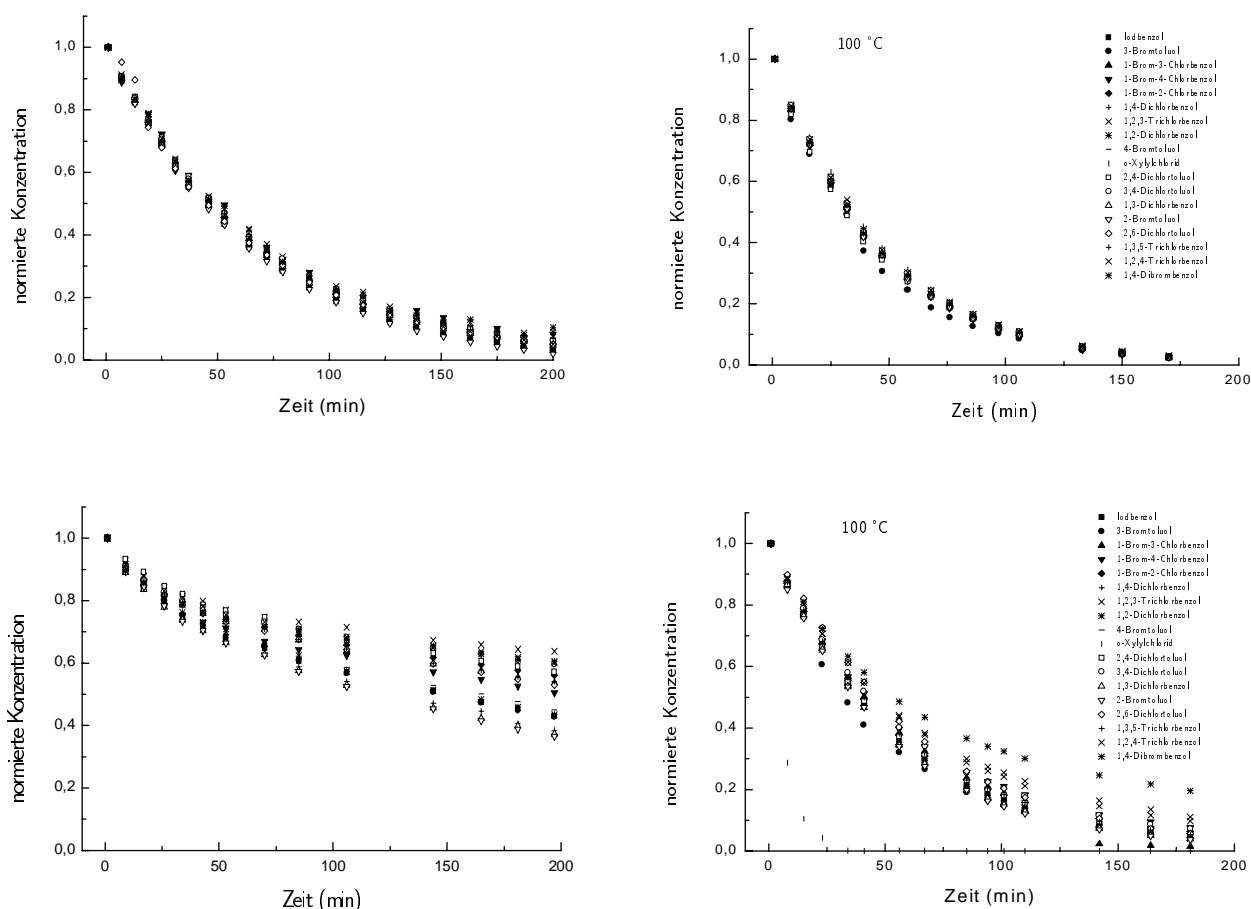


Abbildung 5.50: Abklingkurven in der 23.5l-Kammer ohne (oben) und mit Senke (unten) bei 23 °C (links) und 100 °C (rechts).

Es ist erkennbar, daß der Sinkeffekt mit und ohne Platte bei 100 °C stark abnimmt. Trotzdem ist noch ein deutlicher Unterschied zwischen dem Experiment mit Senke bei 100 °C und dem ohne Senke bei 23 °C festzustellen. Leider konnte aber die Kammer-temperatur nicht im Bereich des Siedepunktes der einzelnen Halogenaromaten betrieben werden, so daß unklar ist, ob es bei Temperaturen oberhalb von 100 °C zu einem weiteren Abnehmen des Sink-Effektes kommt.

Für zwei Substanzen wurden bei den Experimenten mit Senke die Geschwindigkeitskon-

stanten k_3 und k_4 sowie der Parameter w (eine der Stoffmenge in der Senke proportionale Größe) für die Adsorptions- und die Desorptionsgeschwindigkeit mit dem *sink*-Modell angepaßt:

Parameter	1,4-Dichlorbenzol	1,2,3-Trichlorbenzol
k_3 (23 °C)	0.009	0.003
k_4 (23 °C)	0.005	0.0008
w (23 °C)	3.0	15.7
k_3 (100 °C)	> 0.000001	> 0.000001
k_4 (100 °C)	> 0.000001	0.0004
w (100 °C)	0.2	2.6

Das Modell arbeitet mit den Daten des 100 °C -Experiments nicht mehr sehr stabil, daher sind die Geschwindigkeitskonstanten nur eingeschränkt diskutierbar. Gut nachvollziehbar sind die unterschiedlichen Stoffmengen in der Senke, die bei dem 100 °C -Experiment ungefähr eine Zehnerpotenz unter denen des 23 °C -Experiments liegen. Es ist zudem erkennbar, daß die Desorptionsgeschwindigkeiten (k_4) des 1,4-Dichlorbenzol bei 23 °C über der des 1,2,3-Trichlorbenzols liegt, so daß bei gemeinsamer Betrachtung der Geschwindigkeitskonstante und der Stoffmenge in der Senke das schnellere Abklingen des 1,4-Dichlorbenzols leicht erklärt werden kann.

Die Messung bei 100 °C mit Senke zeigt zudem die schon in Abschnitt 5.6.2 diskutierte Anomalie des Chlor-o-Xylols.

5.7 Betrachtungen zum Eindringen in die Senke

Steigt die VOC-Konzentration in der Umgebung einer Senke an, so stellt sich nach einem endlichen Zeitraum ein Gleichgewicht der VOC-Konzentration in der Luft und der VOC-Konzentration in der Senke ein. Dabei sind neben den Stoffeigenschaften der VOC die Struktur und die Oberflächeneigenschaften der Senke entscheidend für die Länge des Zeitraums. Die Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeiten bestimmen die Zeit, nach der sich eine Gleichgewichtsbelegung der Oberfläche einstellt, die Struktur (Porosität) legt fest, nach welcher Dauer eine gleichmäßige Konzentration der eindiffundierenden Stoffe im Festkörper vorliegt.

5.7.1 Beladung der Senke

Bei einer kurzen Einwirkdauer von Substanzen auf eine Senke ist es leicht vorstellbar, daß die in der Senke mögliche Substanzkonzentration nicht erreicht wird. Es käme somit zu einer Abhängigkeit der Stärke des Sinkeffekts von der Dauer der Beladung der Senke, denn je weniger Substanz in der Senke deponiert werden kann, desto geringer ist ihr Einfluß auf das Abklingen der Kammerkonzentration.

Für Prüfkammeruntersuchungen sind insbesondere diejenigen in der Senke festgehaltenen Substanzmengen störend, die erst mit großer zeitlicher Verzögerung aus der Senke freigesetzt werden und somit zu einer kaum vorhersehbaren Verlängerung der Messung führen. Deshalb wurde in der Edelstahlkammer ein Experiment durchgeführt, bei dem die Senke während einer unterschiedlich langen Zudosierphase beladen wurde. 250 min nach Beendigung der Beladung, wenn bei einer leeren Kammer die Abklingphase nahezu abgeschlossen ist, wurde die Kammer auf 100 °C aufgeheizt und die Menge der dabei freigesetzten Substanzen bestimmt. Der auf die Startkonzentration normierte Konzentrations-Zeit-Verlauf eines solchen kombinierten Abkling/Ausheiz-Experimentes ist in Abb. 5.51 wiedergegeben.

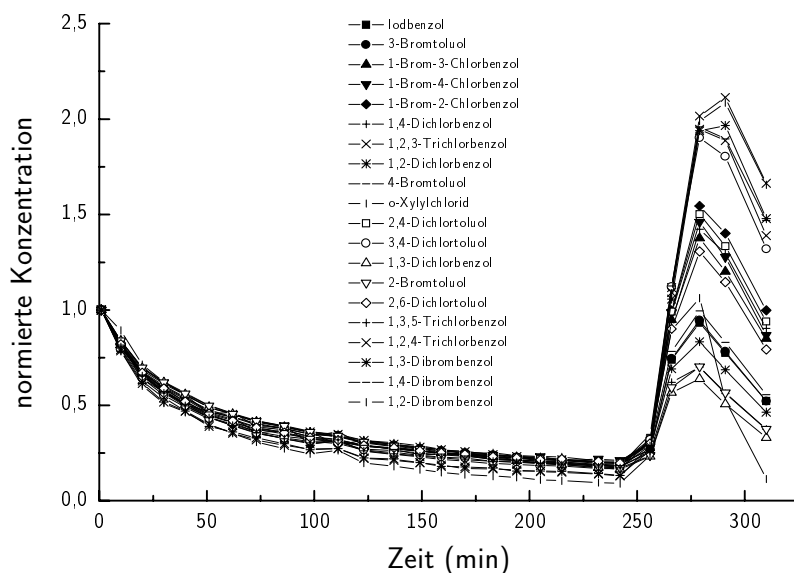


Abbildung 5.51: Konzentrations-Zeit-Verlauf eines kombinierten Abkling-Ausheiz-Experimentes.

Nach Integration der normierten Kurven kann der prozentuale Anteil der nach 250 min noch in der Senke vorhandenen Substanzmengen an der während des Experimentes freigesetzten Gesamtmenge bestimmt werden. Abbildung 5.52 zeigt diese Anteile für alle 20 Halogenaromaten bei Zudosierzeiten von 60, 120 und 1440 min.

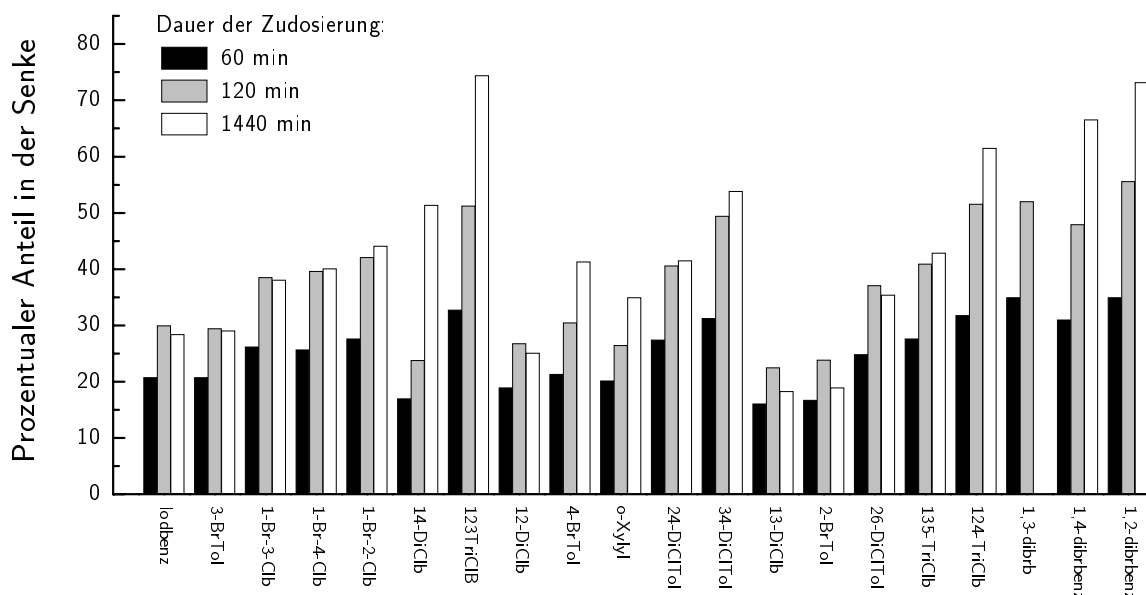


Abbildung 5.52: Anteil der durch Ausheizen freigesetzten Substanzmengen bei unterschiedlichen Zudosierzeiten.

Es ist deutlich erkennbar, daß nach 60 Minuten noch keine Sättigung der Senke eintritt. Nach 120 Minuten scheint für eine Reihe leichtflüchtiger Halogenaromaten (Bromtoluole, 1,2- und 1,3-Dichlorbenzol u.ä.) bereits die maximal deponierbare Stoffmenge in der Senke erreicht zu sein, denn auch nach 1440 Minuten ist bei ihnen keine weitere Erhöhung festzustellen. Der Anteil der weniger flüchtigen Aromaten in der Senke steigt hingegen auch nach 120 Minuten deutlich an.

Werden die ermittelten prozentualen Anteile gegen die Siedepunkte der benutzten Substanzen aufgetragen, so zeigt sich erwartungsgemäß eine deutliche Korrelation (siehe Abb. 5.53). Mit steigender Siedetemperatur wird zunehmend mehr von der Substanz erst in der Ausheizphase freigesetzt. Dieses Resultat stimmt mit den Ergebnissen von COLOMBO ET AL. (1993) überein, die ebenfalls eine ausgeprägte Abhängigkeit der adsorbierten Substanzmenge vom Siedepunkt fanden. Durch lineare Regression der Daten

5.7.2 Diffusion durch die Baustoffplatte

Es gibt verschiedene Effekte, die den ausgeprägten Sinkeffekt der Gipskartonplatte zur Folge haben können: Zunächst die Adsorption an der Oberfläche selbst oder am dort adsorbierten Wasser. Möglich wäre auch die Diffusion in das Innere der Platte – dort besteht wieder die Möglichkeit der Adsorption. Um Einsicht in die Mechanismen der Vorgänge zu gewinnen, wurden einige Experimente mit der Probenplatte und der Halogenaromatenmischung durchgeführt. Zunächst wurde, wie schon in Abschnitt 5.6.2 beschrieben, der Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf den Sinkeffekt bestimmt.

Um weitergehende Einsicht in das Eindringen der Substanzen in ein Probenmaterial zu bekommen, wurde mit einer experimentellen Modifikation der 23.5l-Glaskammer der Durchtritt von Substanzen durch die Probenplatte verfolgt. Der von MEININGHAUS (1997) vorgeschlagene Aufbau zur Bestimmung der Diffusion von VOCs durch Tapeten und andere Materialien sieht die Verwendung von zwei FLECs vor, bei der die obere mit einer konstanten Konzentration der zu untersuchenden Substanz beaufschlagt wird und die untere mit Reinluft versorgt wird. Die Probe ist zwischen den Zellen eingeklemmt, so daß Stoffe, die die Probe durchqueren, in der oberen Zelle nachgewiesen werden können.

Zur Untersuchung der Gipskartonplatte wurde nun aus praktischen Gründen die 23.5l-Kammer und eine FLEC-Zelle verwendet (Aufbau siehe Abschnitt 4.1.5). Die verschlossene Kammer wurde ohne Luftwechsel betrieben, um eine möglichst hohe Konzentration der mit Emissionsgefäßen eingebrachten Substanzen zu erhalten. Nach einer Equilibrierungszeit von 24 h wurde der Deckel der Kammer durch die Probenplatte ersetzt. Auf der Probenplatte befand sich die FLEC, die mit 100 ml/min Reinluft versorgt wurde. Nun konnten an der FLEC in gewünschten Abständen Proben entnommen werden.

Bedingt durch den Aufbau und den nicht-kontinuierlichen Betrieb war es zu erwarten, daß die Substanzkonzentration in der Kammer zunächst sinkt, da die Störung des Gleichgewichtes durch herausdiffundierende Substanzen relativ schnell stattfindet. Durch die Experimente konnte diese Vermutung auch bestätigt werden. Die Abbildung 5.54 zeigt die normierten Konzentrationsverläufe, die beim ersten Experiment gemessen wurden. Es zeigte sich dabei, daß die leichtflüchtigeren Komponenten relativ schnell durch die Platte diffundieren, so daß schon nach 100 min das Maximum der Konzentration erreicht wurde.

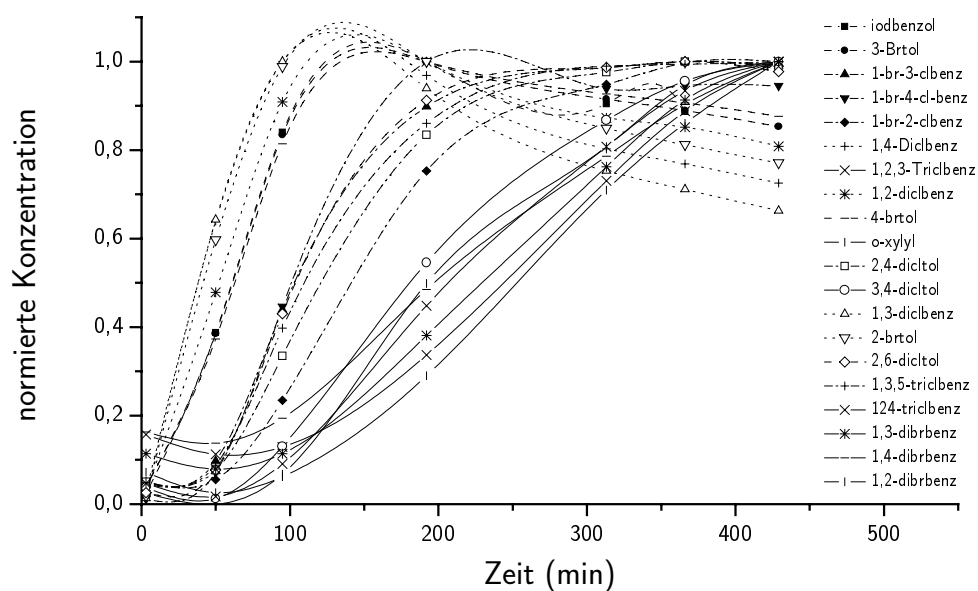


Abbildung 5.54: Diffusion von Substanzen durch die Probenplatte. Gezeigt ist der Verlauf der Substanzkonzentrationen in der FLEC-Zelle beim ersten Experiment. Die Datenpunkte wurden mit Splines verbunden.

Das Experiment wurde mit einem geringeren Probenahmeintervall wiederholt, um auch bei diesen Stoffen zu einer verwendbaren Anstiegsfunktion zu kommen (siehe Abb. 5.55). Die zusätzlichen Meßpunkte am Anfang des Experimentes zeigen deutlich den sigmoiden Verlauf der Konzentrations-Zeit-Kurve.

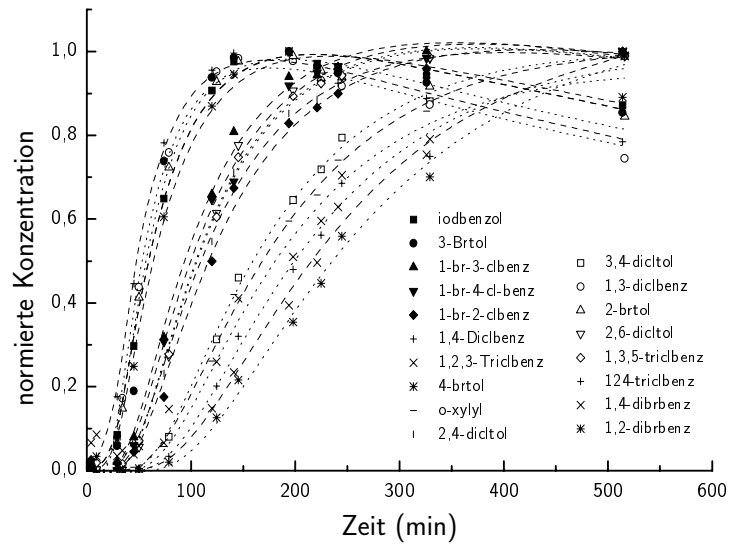


Abbildung 5.55: Diffusion von Substanzen durch die Probenplatte. Bei dieser Wiederholung wurden mehr Proben genommen, um detailliertere Aussagen über den Konzentrationsanstieg machen zu können. Die Daten sind mit der unten angegebenen Funktion angefitet.

Das Absinken der Konzentrationen zum Ende des Experimentes hin deutet bereits an, daß die Diffusion in und durch die Gipskartonplatte schneller abläuft als die Emission aus den in der Kammer befindlichen Gefäßen. Unter der vereinfachenden Annahme, daß die Konzentration in der Kammer während des Experimentes nur durch das Herausdiffundieren durch die Platte beeinflusst wird, und die in der Zeit stattfindende Emission aus den Gefäßen vernachlässigt werden kann, kann durch Anwendung des 2. Fick'schen Gesetzes

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

die Konzentration am Ort x_0 für den eindimensionalen Fall mit

$$c_{x_0,t} = \frac{k}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x_0^2}{4Dt}}$$

abgeschätzt werden (SCHWARZENBACH ET AL., 1993). Dabei ist die Dicke der Platte zunächst als unendlich angenommen, die Konzentration wird jedoch in der Entfernung

x_0 (= Plattenstärke) bestimmt. Werden die Meßdaten mit dieser Funktion angefitet, so kann ein Diffusionskoeffizient für die einzelnen Substanzen ermittelt werden. Dieser ist jedoch durch die geringe Anzahl von Datenpunkten mit erheblichem Fehler belastet und soll hier mehr zu Vergleichszwecken der einzelnen Substanzen untereinander dienen. Die Abbildung 5.56 zeigt eine Auftragung des so errechneten Diffusionskoeffizienten gegen die Siedetemperatur.

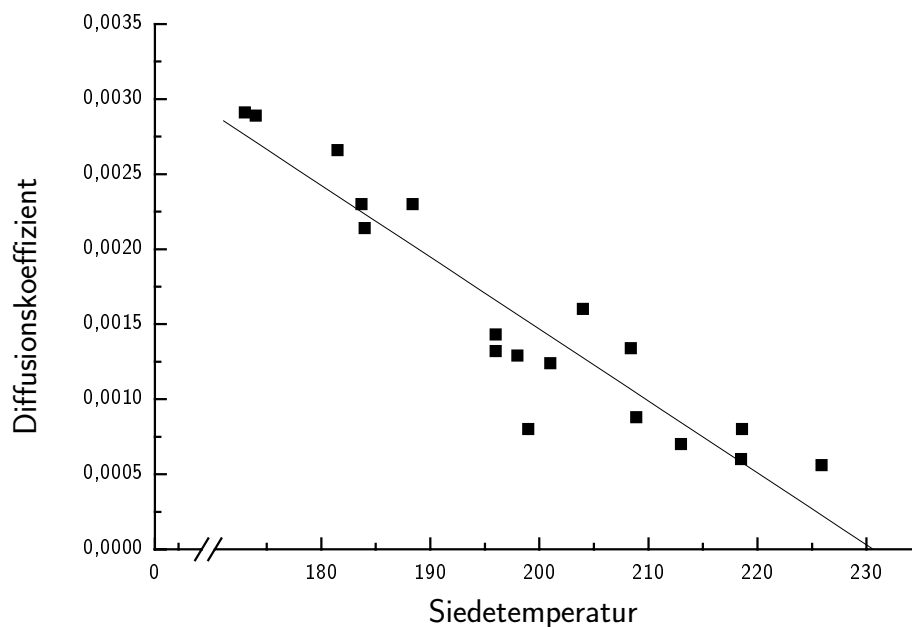


Abbildung 5.56: Abhängigkeit des errechneten Diffusionskoeffizienten (in cm^2s^{-1}) von der Siedetemperatur der untersuchten Substanzen.

Auch der Durchtritt durch die Gipskartonplatte wird stark vom Siedepunkt der einzelnen Substanzen kontrolliert. Eine multiple lineare Regression der bekannten Substanzdaten auf den Diffusionskoeffizienten unter Vernachlässigung des jeweils am wenigsten an der Varianz beteiligten Parameters (backward stepwise regression) führte zu einem bilinearen Modell mit guter Korrelation ($r^2 = 0.929$). Danach ist der Diffusionskoeffizient vom Siedepunkt und von der Molekülfläche abhängig:

$$D = 0.0139 - 0.0000382 \cdot \text{sdp} - 0.0000324 \cdot \text{flaeche}$$

Parameter wie Dipolmoment, Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient, Schmelzpunkt oder Brechungsindex waren für die Berechnung dieses Regressionsmodells unerheblich und wurden aufgrund ihrer geringen Modellierungskraft aussortiert. Für einzelne Aromaten, deren Daten vor der Berechnung des Modells aus dem Datensatz entfernt wurden, ließ sich der erwartete Diffusionskoeffizient berechnen.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Emissionsprüfkammern dienen zur Beurteilung der Emissionseigenschaften von Materialien. Üblicherweise werden derartige Untersuchungen unter *dynamischen* Bedingungen durchgeführt, da sie die Verhältnisse im Innenraum möglichst gut simulieren sollen. Die Bewertung von Kammereigenschaften hingegen wird oft unter *statischen* Bedingungen vorgenommen, da die Testsubstanzen einfach in die Kammer gebracht werden können und die ermittelte statische Wiederfindung eine schnelle Beurteilung der Kammerdichtigkeit und eventuell vorhandener Senken ermöglicht. In der vorliegenden Arbeit werden die Eigenschaften von vier unterschiedlichen Emissionsprüfkammern unter *dynamischen* Bedingungen ermittelt und verglichen. Zwei 1m³-Kammern mit Prüfräumen aus Glas bzw. Edelstahl, eine 23.5l-Glaskammer und eine Emissionsmeßzelle aus Edelstahl standen zur Verfügung.

Zunächst wurden die Luftgeschwindigkeiten und Strömungsverläufe in den Kammern ermittelt: Dabei zeigte sich, daß in keiner der untersuchten Kammern innenraumtypische Luftgeschwindigkeiten im Bereich von 0.1 – 0.3 m/s gemessen werden konnten. In den beiden 1m³-Kammern herrschten hohe Luftgeschwindigkeiten von 1 – 2 m/s, demgegenüber waren die Luftgeschwindigkeiten in der 23.5l-Glaskammer mit 0.01 – 0.08 m/s sehr klein. In der FLEC-Zelle konnten mit einem dafür entwickelten Hitzedrahtanemometer Strömungsgeschwindigkeiten von 0.2 – 0.8 cm/s gemessen werden.

Die Strömungsführung in den einzelnen Kammern wies große Unterschiede auf: In der 1m³-Glaskammer erzeugte der Walzenlüfter ein sehr turbulentes Strömungsfeld ohne eine erkennbare Hauptströmungsrichtung.

Die 1m³-Edelstahlkammer hingegen zeigte eine gleichförmige Strömungsführung, bei der die Luft entlang der Wände spiralig durch den Prüfraum geleitet wurde und in Prüfraummitte zurück zum Ventilator geführt wurde. Die Art der Strömungsführung legte nahe, daß das Einbringen von Probenkörpern die Strömungsrichtung beeinflussen könnte. Die-

ser Effekt konnte mit einer drehbar angebrachten Kunststoffplatte nachgewiesen werden. Es zeigte sich beim Drehen der Platte quer zur Hauptströmungsrichtung eine Abnahme auf 50 % der ursprünglichen Luftgeschwindigkeit an einem Meßpunkt neben der Platte. Das Strömungsfeld in der 23.5l-Glaskammer wurde von einem Rührkern erzeugt und war entsprechend einfach strukturiert: Die höchsten Luftgeschwindigkeiten wurden in einem Abstand von 10 cm zur Wand gemessen, sowohl zur Wand als auch zum Zentrum der Kammer hin sanken die Strömungsgeschwindigkeiten.

In der FLEC-Zelle konnte eine deutliche Inhomogenität des Strömungsfeldes nachgewiesen werden. Die Luftgeschwindigkeiten entlang der Einlaßachse waren deutlich höher als in anderen Bereichen der Zelle.

Messungen der Luftgeschwindigkeiten an einer Probenoberfläche in den 1m³-Kammern zeigten, daß eine Wirbelbildung in diesem Bereich das erwartete Geschwindigkeitsprofil überdeckt und die im Abstand von 0 – 20 mm von der Oberfläche gemessenen Geschwindigkeiten in keinem klaren Zusammenhang zu den sonst in der Prüfkammer vorherrschenden stehen.

Bezüglich der bei der Prüfkammerkonstruktion angestrebten (und sich gegenseitig ausschließenden) Eigenschaften – vollständige Durchmischung und innenraumtypische Luftgeschwindigkeiten – läßt sich auf Grundlage der durchgeführten Messungen feststellen, daß eine vollständige Durchmischung in der Kammer unter dem Aspekt der Reproduzierbarkeit ein besonders wichtiger Parameter ist. Auch wenn innenraumtypische Luftgeschwindigkeiten dazu deutlich überschritten werden müssen, stellt eine gute Durchmischung in jedem Falle sicher, daß unabhängig von Form, Größe und Position der Probe in der Kammer vergleichbare Konzentrationen gemessen werden können. Die Ergebnisse legen nahe, bei zukünftigen Kammerkonstruktionen besonderen Wert auf eine vollständige Durchmischung zu legen, da eine an allen Stellen der Kammer gleiche Luftgeschwindigkeit von unter 0.3 m/s mit den momentan in Verwendung befindlichen Kammertypen nicht erreicht werden kann.

Im zweiten Teil der Arbeit wird ein Verfahren zum Vergleich der Kammereigenschaften unter dynamischen Bedingungen vorgestellt. Die Wechselwirkung der Kammer mit flüchtigen organischen Substanzen wird durch Vermessen der Abklingkurven einer Halogenaromatenmischung sichtbar gemacht. Dazu war es notwendig, eine gaschromatographische Methode zur schnellen, parallelen Quantifizierung von 20 halogenierten Aromaten mit Siedepunkten zwischen 173 und 226 °C zu entwickeln. Zudem mußte eine Möglichkeit gefunden werden, die Testsubstanzen in der gewünschten Konzentration

kontinuierlich in die Kammer einzubringen.

Bei einer idealen Prüfkammer, die keinerlei Wechselwirkungen mit eingebrachten Verbindungen zeigt, sollte die Substanzkonzentration stets entsprechend der Verdünnung durch die Zuluft sinken. Adsorbieren einzelne Komponenten jedoch an die Kammerwände oder andere Einbauten, so wird ihr Austrag aus dem Prüfraum durch diese Prozesse verlangsamt. Ein langsames Sinken der Kammerkonzentration ist der meßbare Effekt der Substanz–Wand–Wechselwirkungen. Derartige Sink-Effekte sind in Emissionsprüfkammern unerwünscht, da sie das Konzentrations-Zeit-Verhalten der darin vermessenen Substanzen beeinflussen.

Werden während des Abklingens die Konzentrationen der einzelnen Halogenaromaten bestimmt und die normierten Konzentrations–Zeit-Diagramme verglichen, so macht sich eine Senke in der Kammer durch ein Auseinanderlaufen der Abklingkurven niedrigsiedender und hochsiedender Substanzen bemerkbar. Möglichkeiten der quantitativen Auswertung derartiger Kurven werden vorgestellt. Sie können zur Bewertung kammereigener Senken bei Neukonstruktionen oder auch zur Bestimmung der Senkenstärke von Materialien verwendet werden.

Es stellte sich heraus, daß die leere 1m³-Edelstahlkammer keinen meßbaren Sinkeffekt aufwies, wohingegen die Glaskammern bereits leer eine erkennbare Senke darstellten. Mit einem Experiment konnte bewiesen werden, daß dieser Sinkeffekt in den Glaskammern nicht vom Kammermaterial Glas selbst hervorgerufen wird, sondern andere Konstruktionsmaterialien (Dichtungen, Schläuche, Lüfter) dafür verantwortlich sein müssen. Als Konsequenz für den Kammerbau ist zu folgern, daß der Einfluß der üblicherweise eingesetzten Kammermaterialien Glas und Edelstahl auf Prüfkammeruntersuchungen gering ist und andere im Prüfraum befindliche Materialien wie Dichtungen, Isolierungen oder Kunststoffteile einen weitaus größeren Sinkeffekt zeigen.

Zusätzlich zu den Experimenten in den leeren Kammern wurden auch Versuche mit einer Gipskartonplatte, die als „künstliche“, eigenemissionsfreie Senke wirkt, durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, daß eine derartige Senke den kammereigenen Sinkeffekt überdeckt und in den 1m³-Kammern deshalb zu sehr ähnlichen Abklingkurven führt. Das Abklingverhalten in der 23.5l-Kammer unterschied sich deutlich von dem der großen Kammern, ein Effekt, der möglicherweise auf den großen Schmalflächenanteil in der kleinen Kammer zurückzuführen ist. Die Messungen in den einzelnen Kammern wurde jeweils auch mit einer Mischung gängiger VOC-Substanzen wiederholt, so daß eine Übertragbarkeit der mit der Halogenaromatenmischung erlangten Ergebnisse gewährleistet war.

Einflüsse von Temperatur und Feuchte auf den Sinkeffekt (leere Kammer und Experimente mit Senke) wurden vorgestellt, auch einige Detailbetrachtungen zum Eindringen der Substanzen in die Senke angestellt.

Es konnte mit einer statistischen Auswertung der Meßdaten gezeigt werden, daß der Sinkeffekt im wesentlichen abhängig vom Siedepunkt der untersuchten Substanzen ist. Einflüsse von Polarität oder Molekülgröße waren bei der Halogenaromatenmischung nicht festzustellen, so daß lineare Modelle zu Berechnung der Abklingparameter aufgestellt werden konnten. Eine Übertragbarkeit der Modelle auf andere VOC-Substanzen war allerdings nicht gegeben. Polare Wechselwirkungen, die stärker als bei den Halogenaromaten das Verhalten von Substanzen gegenüber Senken beeinflussen, müßten hier in das Modell eingebunden werden.

Um zukünftig zu Modellen zu kommen, die Voraussagen von VOC-Konzentrationen in komplexeren Systemen zulassen (Kammer mit Senke, Innenraum), sind Daten einer größeren Zahl von Substanzen notwendig. Diese sollten einen weiten Siedebereich abdecken und bei Anwesenheit verschieden starker Senken vermessen werden. Auf diese Weise könnte eine grobe Vorhersage der Konzentrations-Zeit-Kurve einer Substanz in einem Raum mittels eines einfachen Modells möglich werden.

Literaturverzeichnis

- ANDERSON, D. H. (1983). *Compartment Modeling and Tracer Kinetics*. Springer-Verlag Berlin.
- ANONYMOUS (1988). Sorptionsverhalten wohnraumumschließender Materialien. Technical Report Zl. F 11101/1-503/86, Österreichisches Holzforschungsinstitut.
- ANONYMOUS (1997a). *Chemfinder*.
<http://chemfinder.camsoft.com>.
- ANONYMOUS (1997b). *National Institute of Health Sciences KEMI*.
<http://www.nihs.go.jp/>.
- ANONYMOUS (1997c). *NTP Repository Chemical Health & Safety Data*.
http://ntp-db.niehs.nih.gov/Main-pages/Chem_HS.html.
- BACKHAUS, K., ERICHSON, B., PLINKE, W., AND WEIBER, R. (1996). *Multivariate Analysenmethoden: eine anwendungsorientierte Einführung*. Springer-Verlag Berlin.
- BORTOLI, M. D., PECCHIO, E., SCHAUENBURG, H., SCHLITT, H., AND VISSERS, H. (1993). Emissions of Formaldehyde, Vinyl Chloride, VOCs and Plasticizers from Different Wallcoating Materials. *Proceedings of Indoor Air*, **2**, 413 – 418.
- CAVALLO, D., ALCINI, D., BORTOLI, M. D., CARRETONI, D., CARRER, P., BERSANI, M., AND MARONI, M. (1993). Chemical contamination of indoor air in schools and office buildings in Milan, Italy. *Proceedings of Indoor Air*, **2**, 45 – 49.
- CEC (1991). Guideline for the Characterization of Volatile Organic Compounds emitted from Indoor Materials and Products using Small Test Chambers. Technical Report COST 613, Commission of the European Communities.

- CHRISTIANSSON, J., YU, J.-W., AND NERETNIEKS, I. (1993). Emission of VOCs from PVC-floorings - models for predicting the time dependent emission rates and resulting concentrations in the indoor air. *Proceedings of Indoor Air*, **2**, 389 – 393.
- CLAUSEN, P. A. (1993). Emissions of Volatile and Semivolatile Organic Compounds from Waterborne Paints - the Effect of the Film Thickness. *Proceedings of Indoor Air*, **2**, 567 ff.
- COLOMBO, A., BORTOLI, M. D., KNÖPPEL, H., PECCHIO, E., AND VISSERS, H. (1993). Vapour deposition of selected VOCs on indoor surface materials in test chambers. *Proceedings of Indoor Air*, **2**, 407 – 418.
- CRC (1988). *Handbook of Chemistry and Physics, 66TH*. CRC Press Inc, Florida, 85-8c edition.
- DANNENFELSER, R.-M., PARIC, M., WHITE, M., AND YALKOWSKY, S. (1991). A Compilation of some Physico-Chemical Properties for Chlorobenzene. *Chemosphere*, **23**(2), 141 – 165.
- DE BORTOLI, M., KNÖPPEL, H., COLOMBO, A., AND KEFALOPOULOS, S. (1996). Attempting to Characterize the Sink Effect in a Small Stainless Steel Test Chamber. In TICHENOR, B. A., editor, *Characterizing Sources of Indoor Air Pollution and Related Sink Effects.*, ASTM STP 1287, 307 – 320. American Society for Testing and Materials.
- DUNN, J. E. AND TICHENOR, B. A. (1988). Compensating for Sink Effects in Emission Test Chambers by Mathematical Modeling. *Atmospheric Environment*, **22**(5), 885 – 894.
- EDWARD, J. T. (1970). Molecular Volumes and the Stokes-Einstein Equation. *J. Chem. Edu.*, **47**(4), 261 – 270.
- EVANS, W. (1996). Linear Systems, Compartmental Modeling, and Estimability Issues in IAQ Studies. In B. A. TICHENOR, editor, *Characterizing Sources of Indoor Air Pollution and Related Sink Effects.*, ASTM STP 1287, 239 – 262. American Society for Testing and Materials.
- FAHRMEIR, L. AND TUTZ, G. (1994). *Multivariate statistical modelling based on generalized linear models*. Springer Verlag Berlin.

- GIRMAN, J. (1993). Simple Modeling to Determine Appropriate Operating Conditions for Emission Testing in Small Chambers. In NAGDA, N.L., editor, *Modeling of Indoor Air Quality and Exposure.*, ASTM STP 1205, 145 – 148. American Society for Testing and Materials.
- GUNNARSEN, L., NIELSEN, P., AND WOLKOFF, P. (1993). Design and characterization of the CLIMPAQ, Chamber for Laboratory Investigations of Materials, Pollution and Air Quality. *Proceeding of Indoor Air*, **2**, 507 – 512.
- GUO, Z., TICHENOR, B., KREBS, K., AND ROACHE, N. (1996). Considerations on Revisions of Emission Testing Protocols. In TICHENOR, B.A., editor, *Characterizing Sources of Indoor Pollution and Related Sink Effects.*, ASTM STP 1287, 225 – 236. American Society for Testing and Materials.
- GUSTAFSSON, H. AND JONSSON, B. (1991). Review of Small Scale Devices for Measuring Chemical Emissions from Materials. Technical Report 1991:25, Swedish National Testing and Research Institute. Report 1991:25.
- HENRION, R. AND HENRION, G. (1995). *Multivariate Datenanalyse*. Springer-Verlag, Berlin.
- HORN, W. AND MARUTZKY, R. (1993). Measuring of organic wood preservatives in indoor air - sampling and 1m³-chamber tests. *Proceedings of Indoor Air*, **2**, 513 – 519.
- JACOBY, A. (1993). Kinetik und Reaktion von chemischen Substanzen in Prüfkammern. Diplomarbeit, TU Braunschweig.
- JENSEN, B., WOLKOFF, P., WILKINS, C. K., AND CLAUSEN, P. A. (1995). Characterization of Linoleum. Part 1: Measurement of Volatile Organic Compounds by use of the Field and Laboratory Emission Cell. *Indoor Air*, **5**, 38 – 43. Key words: Emission testing, Linoleum, Models, Odor, VOC.
- KNÖPPEL, H. AND SCHAUBURG, H. (1989). Screening of Household Products for the Emission of Volatile Organic Compounds. *Environment International*, **15**, 413 – 418.
- KROOSS, J., SIEMERS, U., STOLZ, P., WEIS, N., AND CLAUSNITZER, K.-D. (1997). Luftwechselraten in Wohn- und Arbeitsräumen. *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft*, **57**, 357 – 362.

- LÄUTER, J. (1992). *Stabile multivariate Verfahren: Diskriminanzanalyse - Regressionsanalyse - Faktoranalyse*. Akademie Verlag, Berlin.
- LEVSEN, K. AND SOLLINGER, S. (1993). Textile floor coverings as sinks for indoor air pollutants. *Proceedings of Indoor Air*, **2**, 395 – 436.
- MAGE, D. AND GAMMAGE, R. (1985). Evaluation of Changes in Indoor Air Quality Occurring Over the Past Several Decades. In GAMMAGE, R.B. AND KAYE, S.V., editors, *Indoor Air and Human Health*., 5 – 36. Lewis Publishers Inc., Chelsea, MI.
- MAGER, P. (1988). *Multivariate chemometrics in QSAR*. J. Wiley & Sons Inc.
- MARINELL, G. (1986). *Multivariate Verfahren: Einführung für Studierende und Praktiker*. Oldenbourg München.
- MARTENS, H. (1985). *Multivariate Calibration*. Dissertation, Techn. University of Norway, Trondheim.
- MARTENS, H. AND NÆS, T. (1989). *Multivariate calibration*. J. Wiley & Sons Ltd.
- MEININGHAUS, R. (1997). Investigations of diffusion phenomena on indoor materials with FLEC chambers. Technical report, No. 14, CCR Ispra.
- MEININGHAUS, R., SCHAUENBURG, H., AND KNÖPPEL, H. (1997). A New Device for the Simulation of Indoor Air Pollution Sources. *Submitted to Environmental Science and Technology*.
- MEYER, U. (1995). *Entwicklung und Anwendung von Meßmethoden zur Charakterisierung des Ausdünstens niedermolekularer Substanzen aus Kunststoffen*. Dissertation, Universität Stuttgart.
- MEYER, U., MÖHLE, K., EYERER, P., AND MARESCH, L. (1994). Entwicklung, Bau und Inbetriebnahme einer 1m³- Bauteilmeßkammer zur Bestimmung von Emissionen aus Endprodukten. *Staub-Reinhaltung der Luft*, **54**, 137 – 142.
- MØLHAVE, L. (1982). Indoor Air Pollution Due to Organic Gases and Vapours of Solvents in Building Materials. *Environment International*, **8**, 117 – 127.
- MOOSBRUGGER, H. (1993). *Multivariate statistische Analyseverfahren*. Institut für sozialwissenschaftliche Forschung e. V.

- MOSCHANDREAS, D. J. (1981). Exposure to pollutants and daily time budget of people. *Bull. NY Acad Med*, **57**.
- NOUWEN, J. AND HANSEN, B. (1996). Correlation Analysis Between Watersolubility, Octanol-water Partition Coefficient and Melting Point Based on Clustering. *Quantitative Structure-Activity Relationships*, **15**, 17 – 30.
- OTTO, M. (1997). *Chemometrie: Statistik und Computereinsatz in der Analytik*. VCH Weinheim.
- PETROWITZ, H.-J. (1986). Zur Abgabe von Holzschutz-Wirkstoffen aus behandeltem Holz an die Raumluft. *Holz als Roh- und Werkstoff*, **44**, 341 – 346.
- PLUSCHKE, P. (1996). *Luftschadstoffe in Innenräumen: Ein Leitfaden*. Springer Verlag Berlin.
- SALTHAMMER, T. (1996). Calculation of Kinetic Parameters from Chamber Tests using Nonlinear Regression. *Atmospheric Environment*, **30**(1), 161 – 171.
- SALTHAMMER, T. (1997). Emission of Volatile Organic Compounds from Furniture Coatings. *Indoor Air*, **7**, 189 – 197.
- SALTHAMMER, T. AND MARUTZKY, R. (1995). Kammerverfahren zur Bestimmung der Emissionen organischer Substanzen aus Materialien. In E. BAGDA, editor, *Emissionen aus Beschichtungsstoffen.*, Band 478. Expert-Verlag Renningen.
- SALTHAMMER, T., MEININGHAUS, R., JACOBY, A., AND BAHADIR, M. (1995). Distribution of air velocities in a small VOC test chamber. *Fresenius Envir. Bull.*, **4**, 695 – 700.
- SALTHAMMER, T., SCHRIEVER, E., AND MARUTZKY, R. (1993). Emissions from wall-coverings: Test procedures and preliminary results. *Toxicological and Environmental Chemistry*, **40**, 121 – 131.
- SCHEITHAUER, M. AND AEHLIG, K. AND, B. M. (1996). Emissionen von Oberflächen. *HK*, **4**(1), 58 – 61.
- SCHOENE, K. AND STEINHANSES, J. (1989). Generating vapour mixtures for calibration purposes 2: Dynamic diffusive systems. *Fresenius Z. Anal. Chem*, **334**, 431 – 435.

- SCHRIEVER, E. AND MARUTZKY, R. (1991). *Geruchs- und Schadstoffbelastung durch Baustoffe in Innenräumen*. WKI-Bericht Nr. 24, Eigenverlag Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI) Braunschweig.
- SCHWARZENBACH, R., GSCHWEND, P., AND IMBODEN, D. (1993). *Environmental Organic Chemistry*. J. Wiley & Sons Inc.
- SCHWARZENBACH, R., GSCHWEND, P., AND IMBODEN, D. (1997). *Properties of some organic compounds*.
<http://www.uc.edu/www/geology/org-cont/refer/propert.html>.
- SOLLINGER, S. (1992). *Methoden und Verfahren zur Charakterisierung der Emissionen aus Innenraummaterialien*. Dissertation, Universität Hannover.
- SOLLINGER, S. AND LEVSEN, K. (1993). Parameter zu Charakterisierung von Adsorptionserscheinungen bei dynamischen Emissionsprüfungen nach der Prüfkammermethode. *Staub-Reinhaltung der Luft*, **53**, 153 – 156.
- SOLLINGER, S., LEVSEN, K., AND SEIDEL, P. (1992). Eine Prüfkammer zur Bestimmung der Emission leichtflüchtiger organischer Verbindungen (VOCs) aus Innenraummaterialien. *Staub-Reinhaltung der Luft*, **52**, 31 – 34.
- SZIELE, D., BRÜGGEMANN, O., DÖRING, M., FREITAG, R., AND SCHÜGERL, K. (1994). Adaption of a microdrop injector to sampling in capillary electrophoresis. *J. Chromatogr. A*, **669**, 254 – 258.
- THIOULOUSE, J., D.CHESEL, DOLÉDEC, S., AND OLIVIER, J.-M. (1997). ADE-4: a multivariate analysis and graphical display software. *Statistics and Computing*, **7**, 75 – 83.
- TIRKKONEN, T., MATTINEN, M.-L., AND SAARELA, K. (1993). Volatile organic compound (VOC) emission from some building and furnishing materials. *Proceedings of Indoor Air*, **2**, 477 – 480.
- TIRKKONEN, T., MROUEH, U.-M., AND ORKO, I. (1995). *Tenax as a Collection Medium for Volatile Organic Compounds*, volume 1995:06E. Nordic Committee on Building Regulations NKB.

- WEGNER, J. AND SCHLÜTER, G. (1982). Die Bedeutung des Luftwechsels für die Luftqualität von Wohnräumen. In K. AURAND AND B. SEIFERT AND J. WEGNER, editors, *Luftqualität in Innenräumen*, 31 – 40. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart.
- WENSING, M. (1996). VOC-Emissionsmessungen an wasserverdünnbaren Dispersionsfarben mit dem Prüfkammerverfahren. In BAGDA, E., editor, *Emissionen aus Beschichtungsstoffen*, chapter 9, 106 – 122. Expert-Verlag Renningen-Malmsheim.
- WILKINS, K., NIELSEN, E., AND WOLKOFF, P. (1997). Patterns in Volatile Organic Compounds in Dust from Moldy Buildings. *Indoor Air*, **7**, 128 – 134.
- WOLKOFF, P. (1996). An emission cell for measurement of volatile organic compounds emitted from building materials for indoor use - the Field and Laboratory Emission Cell FLEC. *Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft*, **56**, 151 – 157.
- WOLKOFF, P., CLAUSEN, P., AND NIELSEN, P. (1993b). Application of Field and Laboratory Emission Cell. *Proceedings of Indoor Air*, 543 – 548.
- WOLKOFF, P., CLAUSEN, P., AND NIELSEN, P. (1993a). Application of Field and Laboratory Emission Cell „FLEC“ – Recovery Study, Case Study of Damaged Linoleum, and Liquid Wax. *Proceedings of Indoor Air*, **2**, 543 ff.
- WOLKOFF, P., CLAUSEN, P., NIELSEN, P. A., GUSTAFSSON, H., JOHNSSON, B., AND RASMUSEN, E. (1991). Field and Laboratory Emission Cell: FLEC. In *Healthy Buildings IAQ 91, Washington D.C.*, 160 – 165.
- ZANELLA, R. (1994). *Immissionsanalytik von Acrylsäure und Acrylsäureestern*. Dissertation, Universität Dortmund.
- ZHANG, J., SHAW, C., KANBUS-KAMINSKA, J., MACDONALD, R., MAGEE, R., LUSZTYK, E., AND WEICHERT, H. (1996). Study of Air Velocities and Turbulence Effects on Organic Compound Emissions from building material/furnishings using a new small test chamber. In TICHENOR, B.A., editor, *Characterizing Sources of Indoor Air Pollution and Related Sink Effects*, ASTM STP 1287, 184 – 199. American Society for Testing and Materials.
- ZHANG, Y. AND HAGHIGHAT, F. (1995). A Small Air Velocity-Controlled Test Chamber for Emission Studies. In *ASTM Symposium on Methods for Characterizing Indoor Sources and Sinks*.

Anhang

Normierte Abklingkurven der Experimente mit Senke und der VOC-Mischung

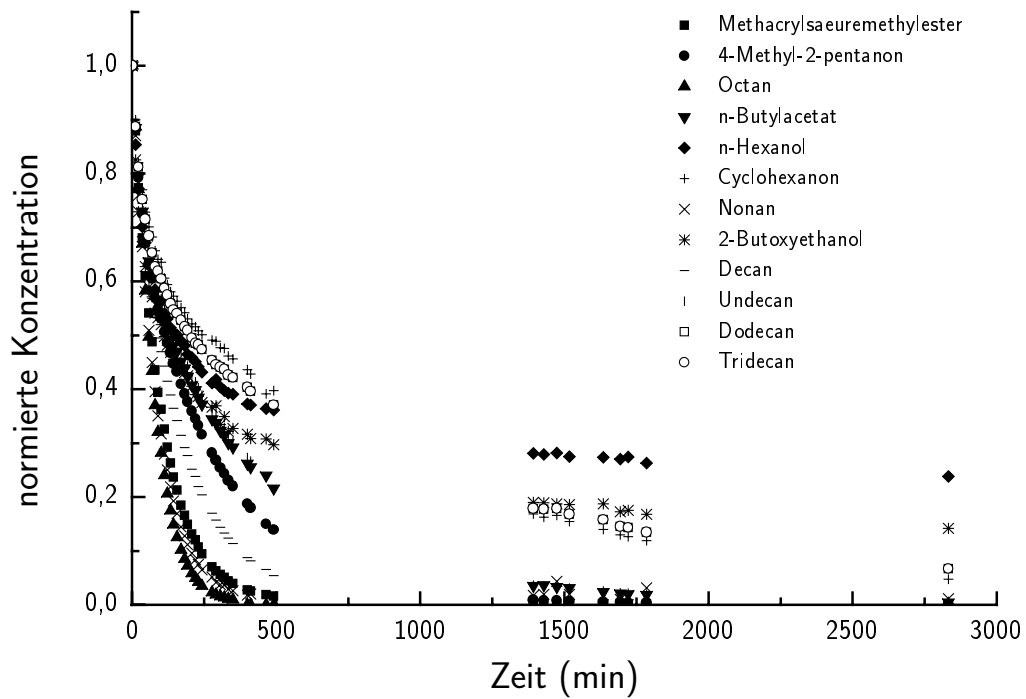


Abbildung 6.1: Abklingkurven in der 1m³-Edelstahlkammer mit Senke.

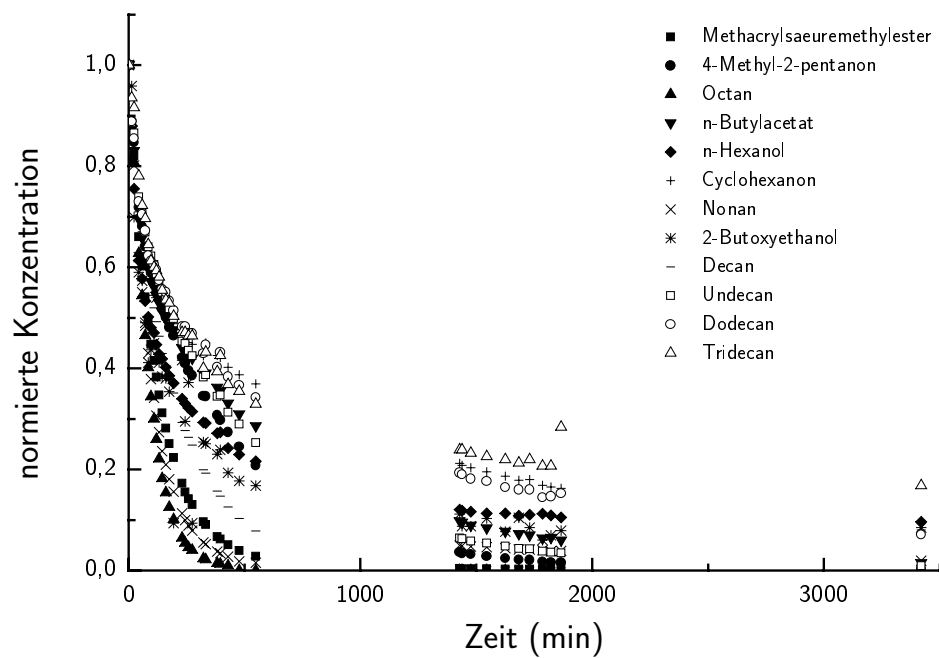
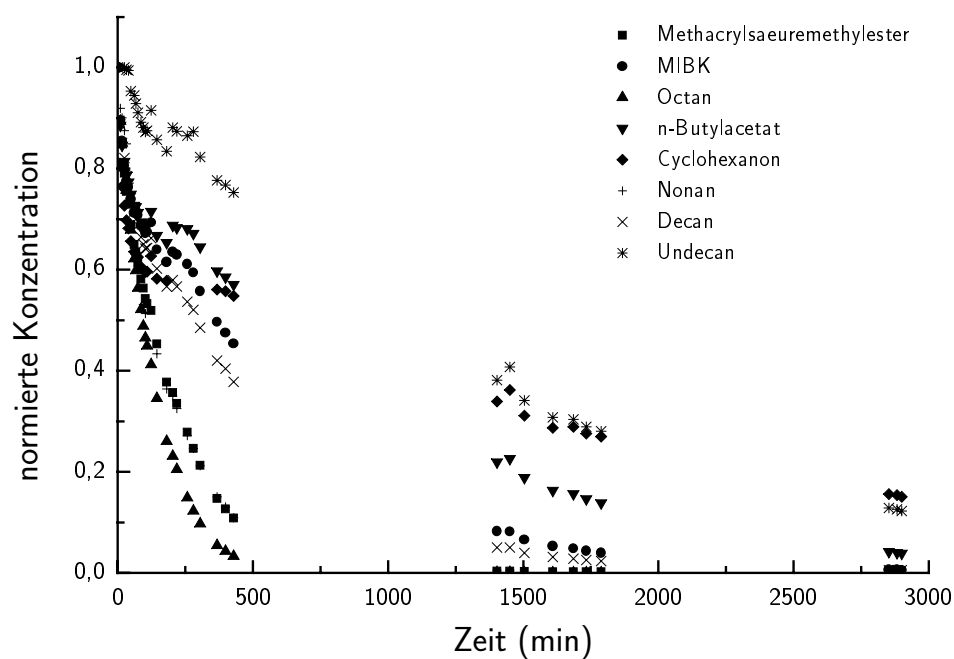
Abbildung 6.2: Abklingkurven in der 1m³-Glaskammer mit Senke.

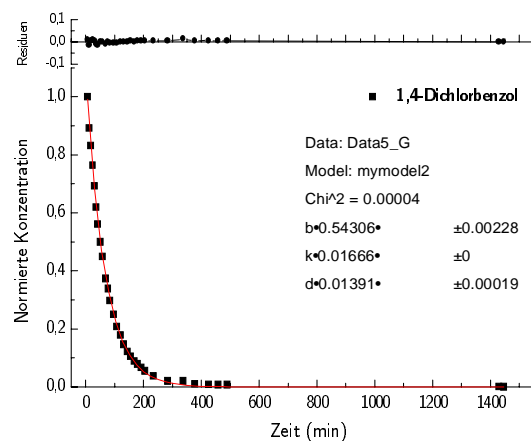
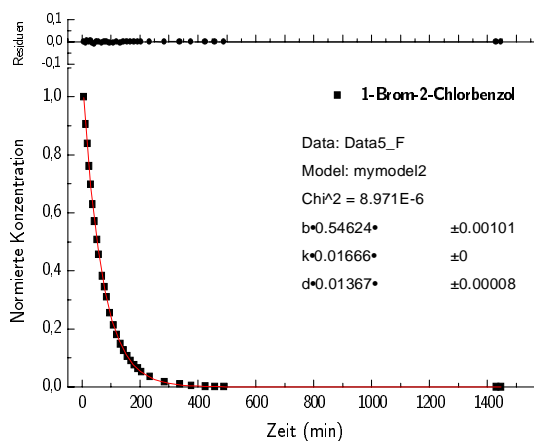
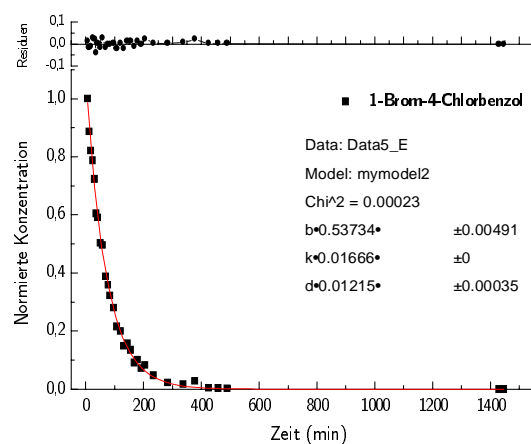
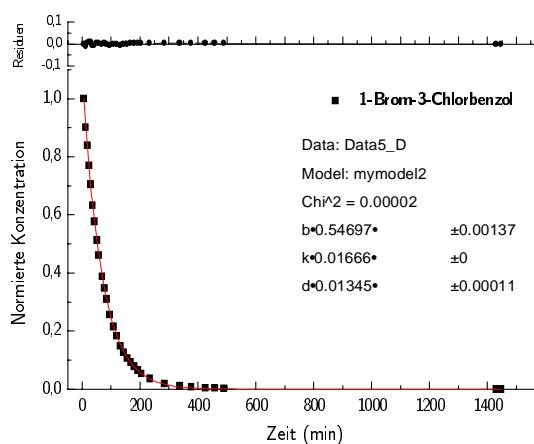
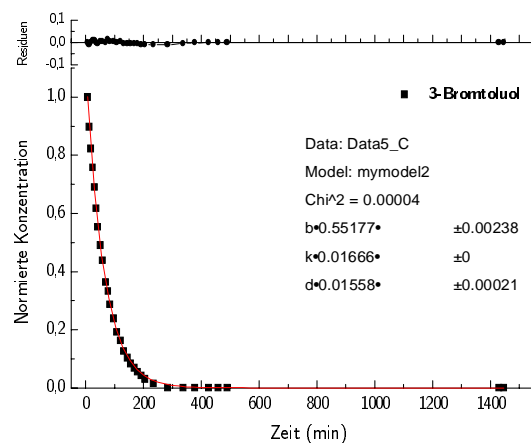
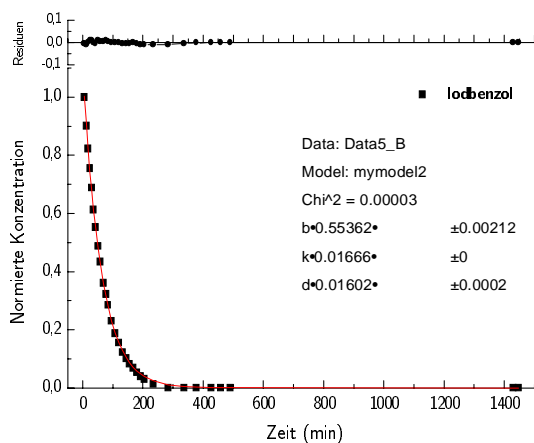
Abbildung 6.3: Abklingkurven in der 23.5l-Glaskammer mit Senke.

Abklingkurven der Kammerexperimente mit Halogenaromaten

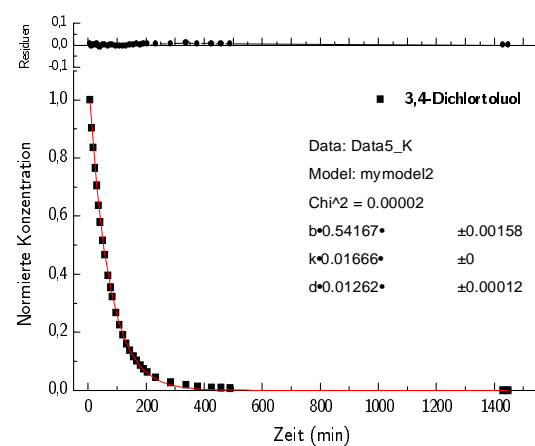
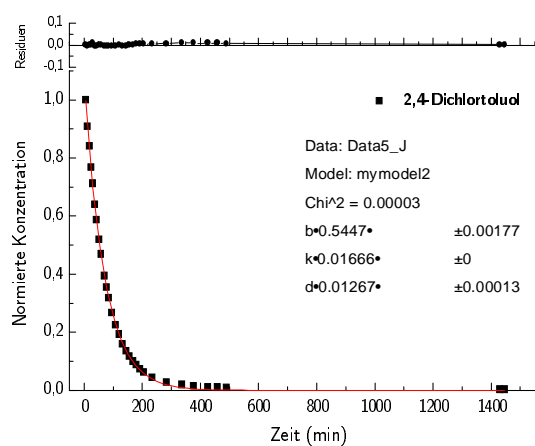
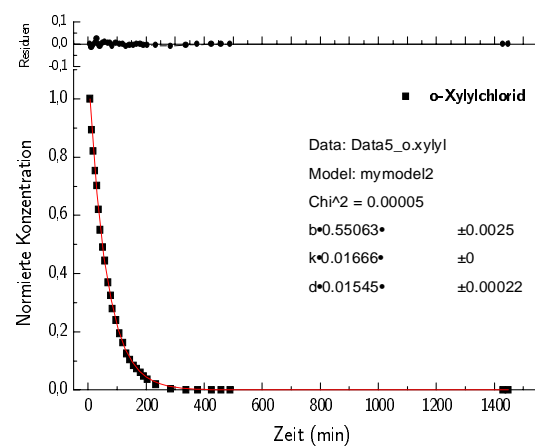
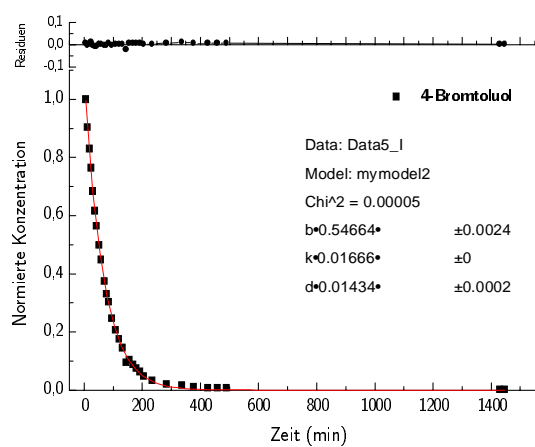
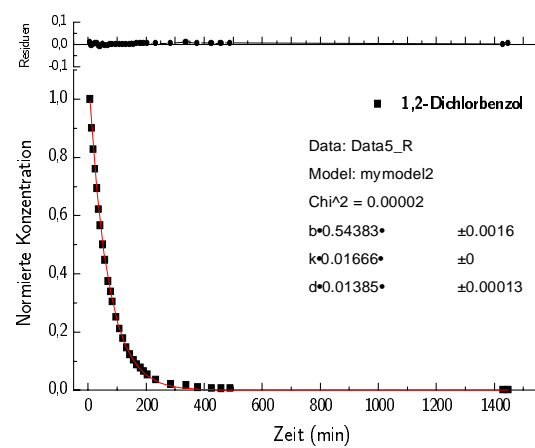
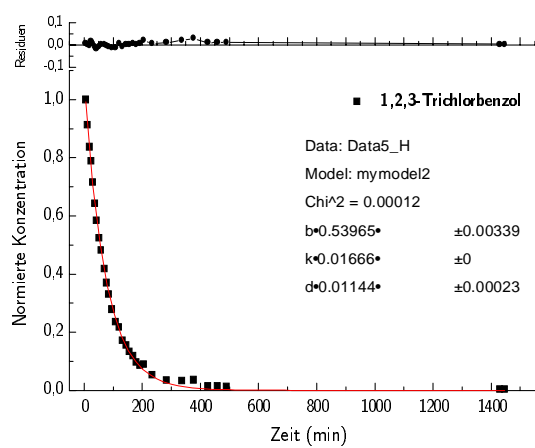
Die Plots auf den folgenden Seiten zeigen für jede Substanz die gemessenen Datenpunkte und die angefittete Funktion. Die Parameter sind ebenfalls angegeben. Die verwendete Fitfunktion $c(t) = b \cdot (e^{-k \cdot t} + e^{-d \cdot t})$ (`mymodel2`) ist mit dem 2-Parametermodell identisch.

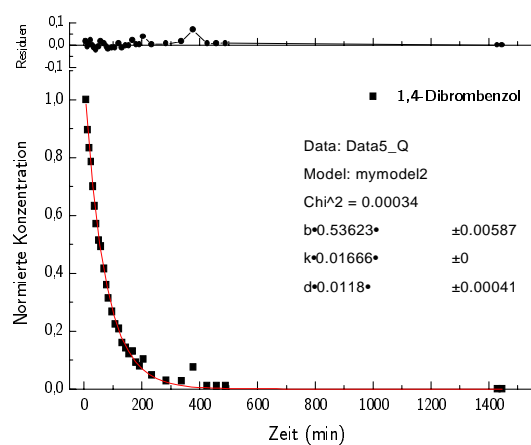
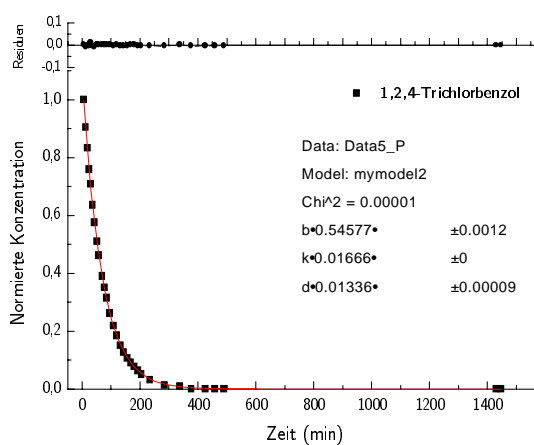
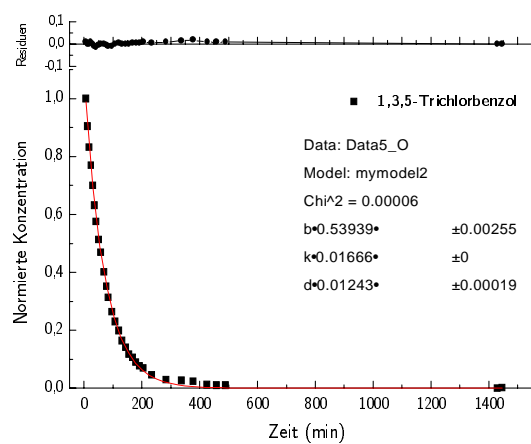
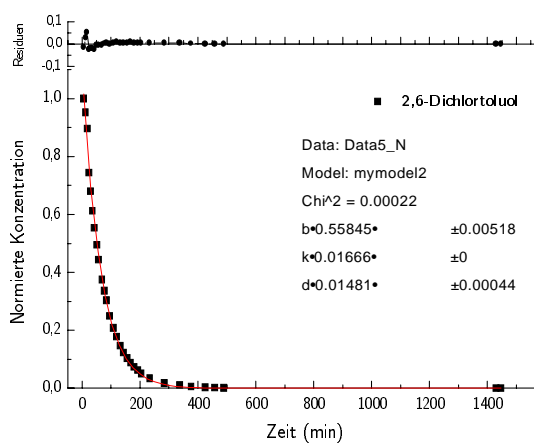
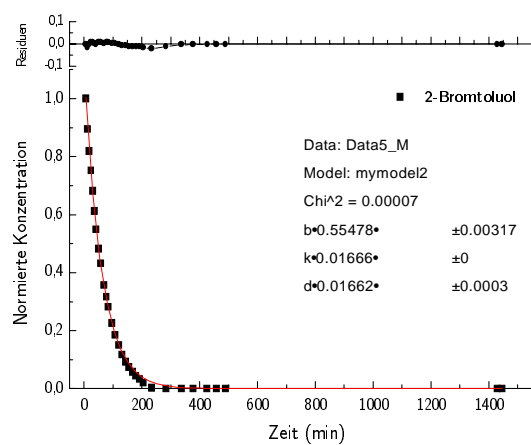
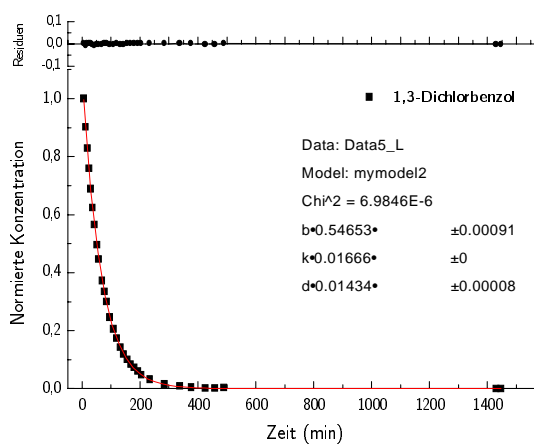
Die 23,5l-Glaskammer

Messungen ohne Senke

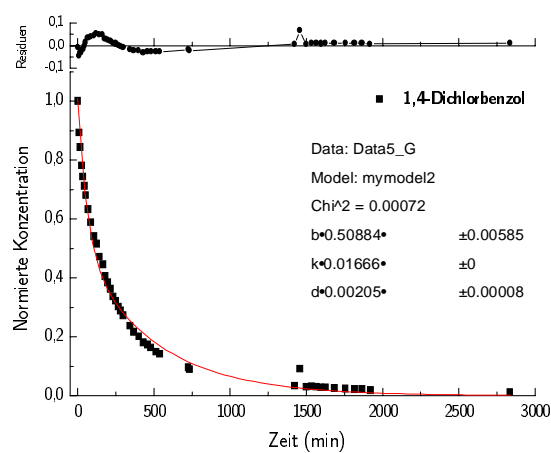
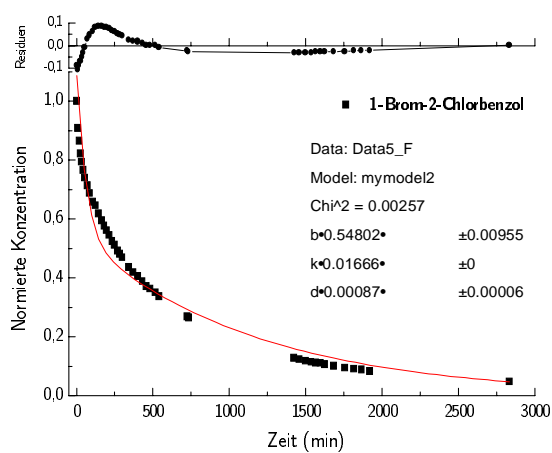
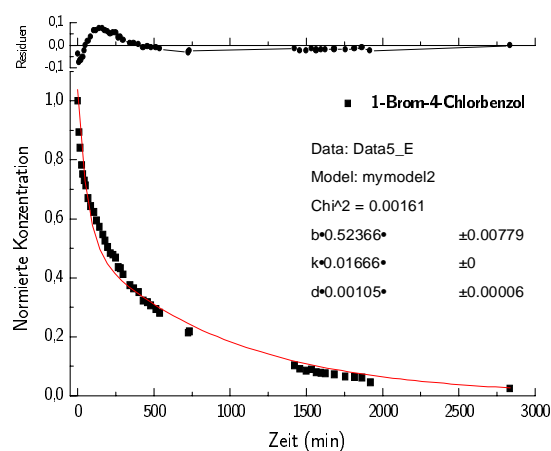
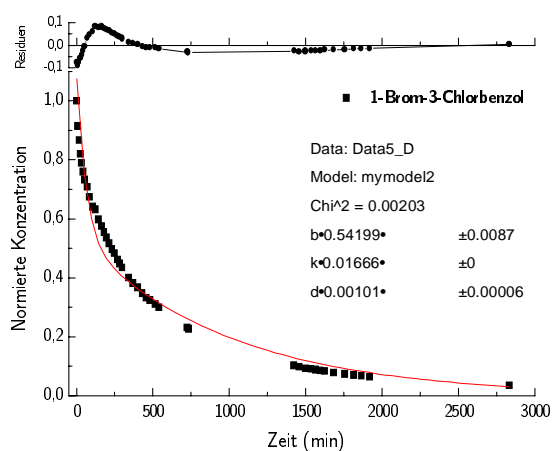
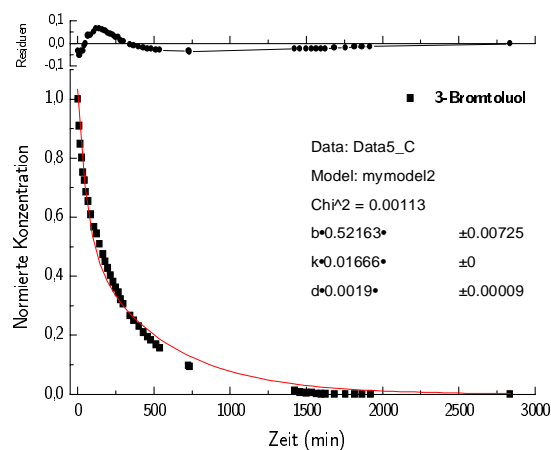
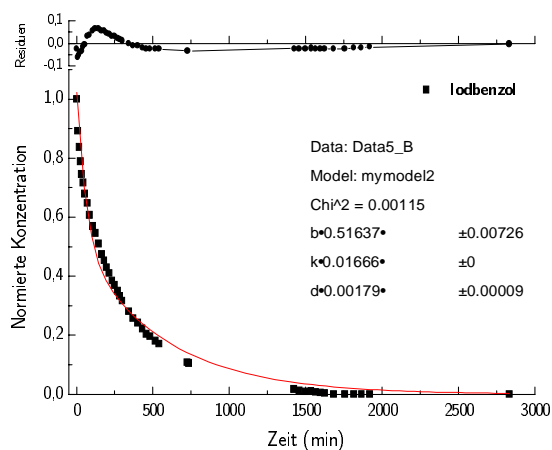


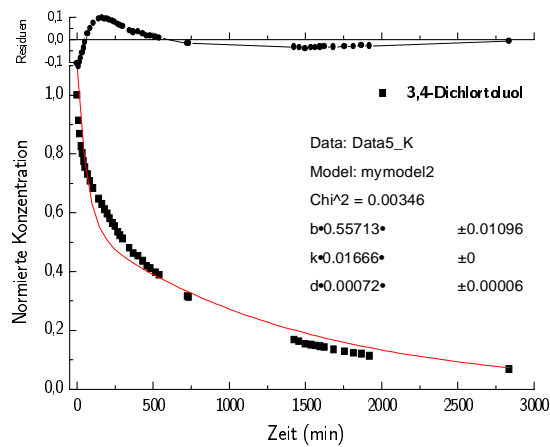
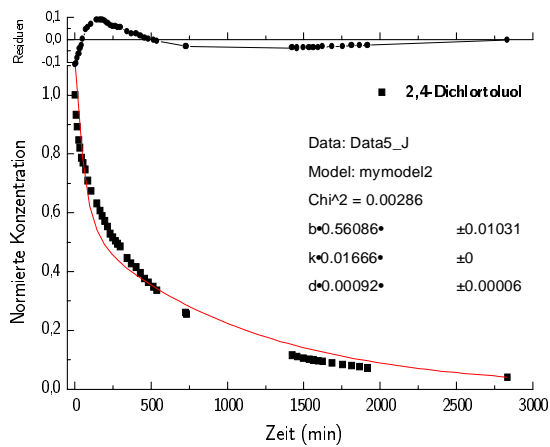
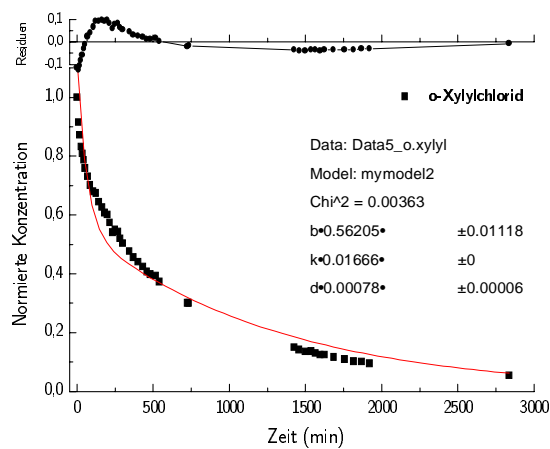
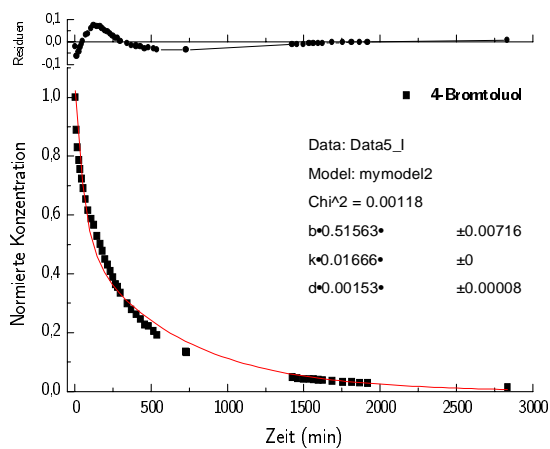
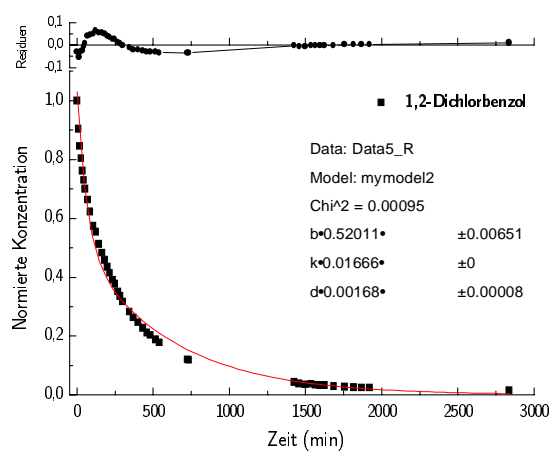
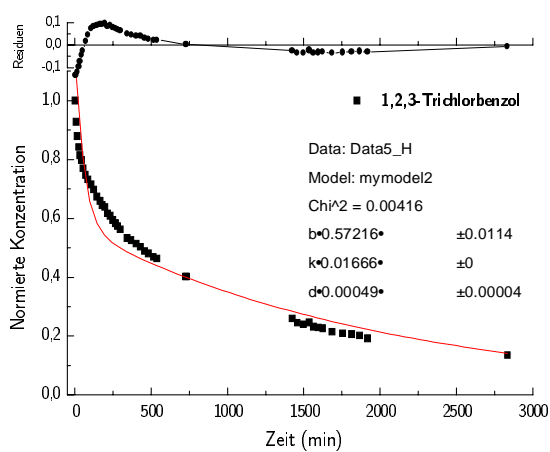
Abklingkurven der Kammerexperimente mit Halogenaromaten



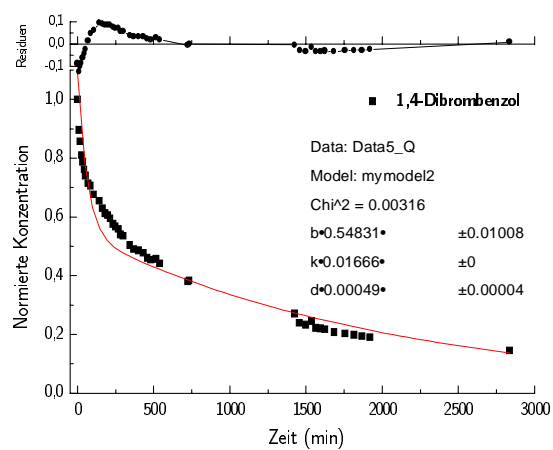
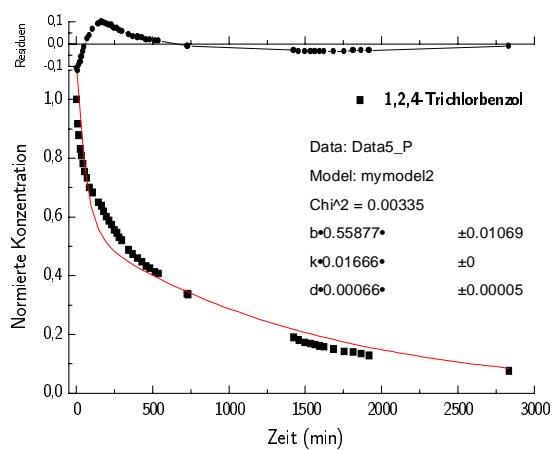
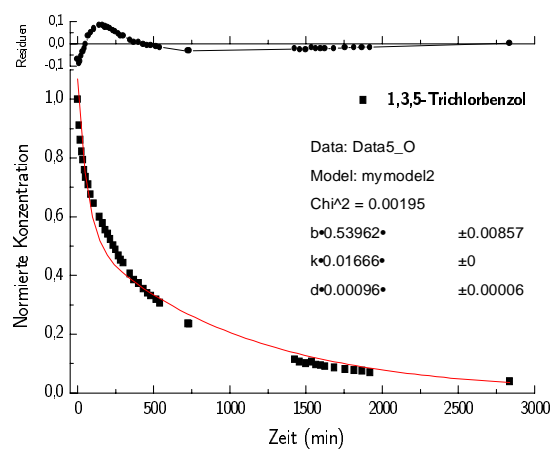
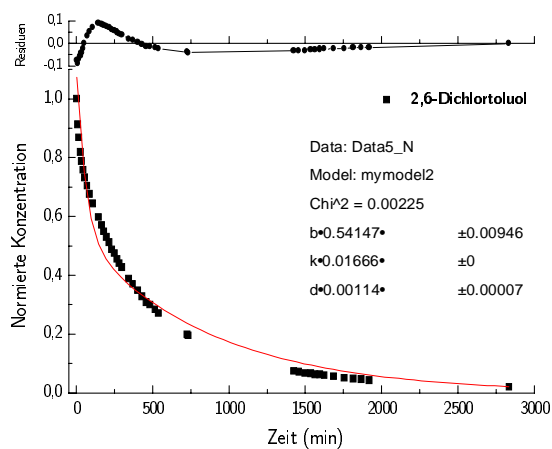
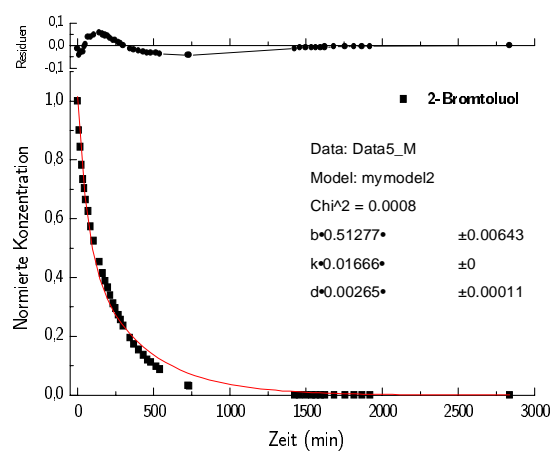
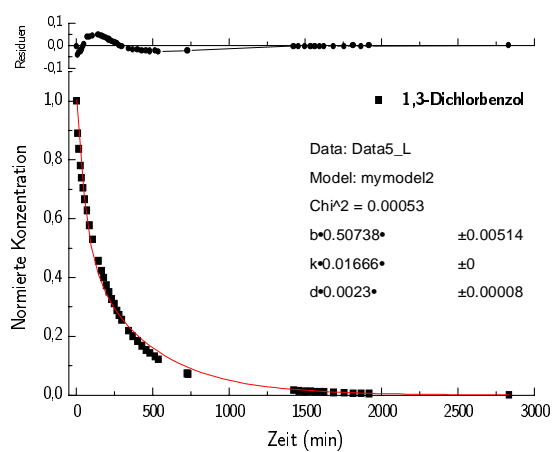


Messungen mit Senke



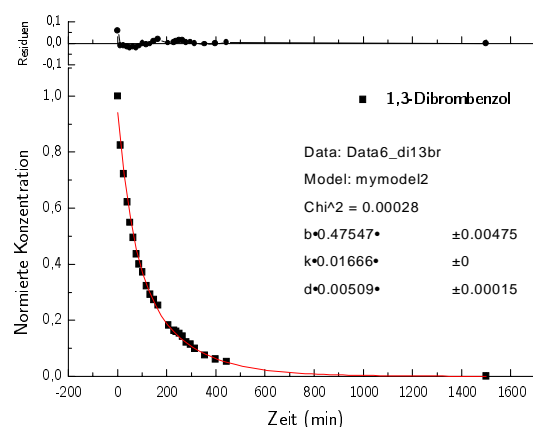
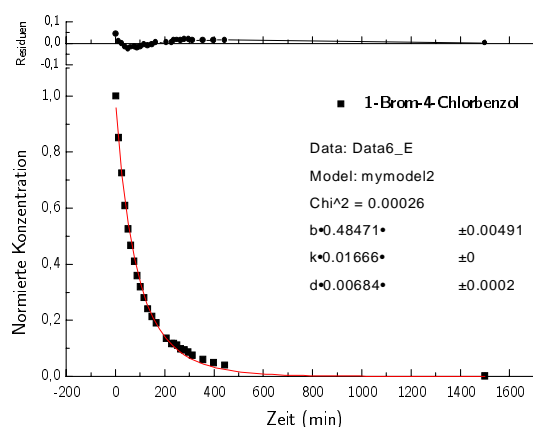
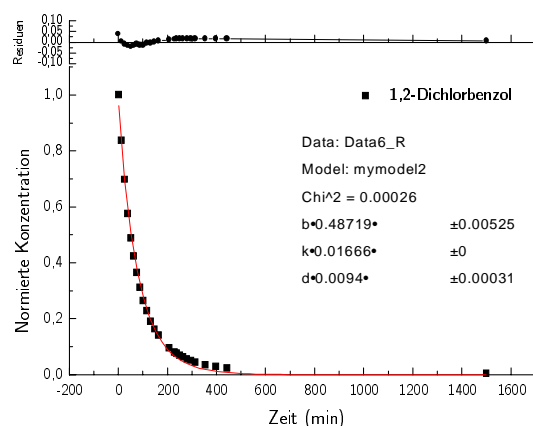
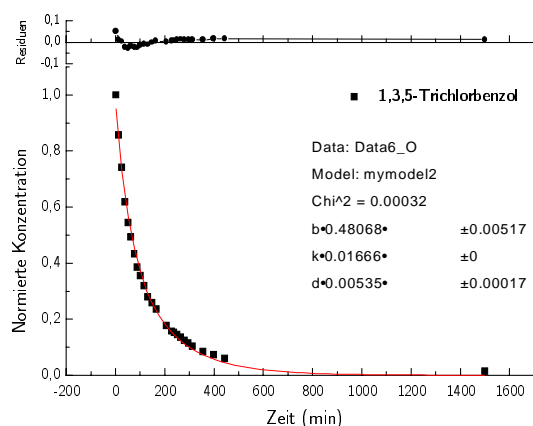
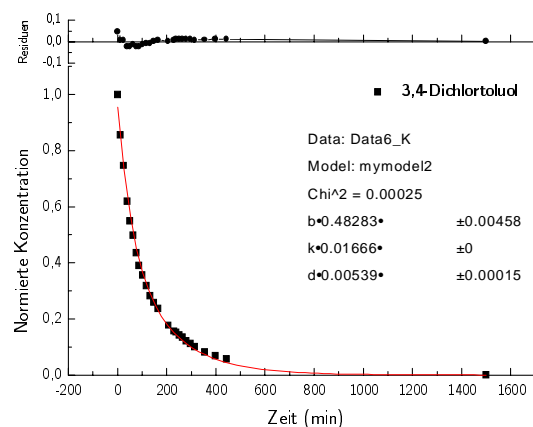
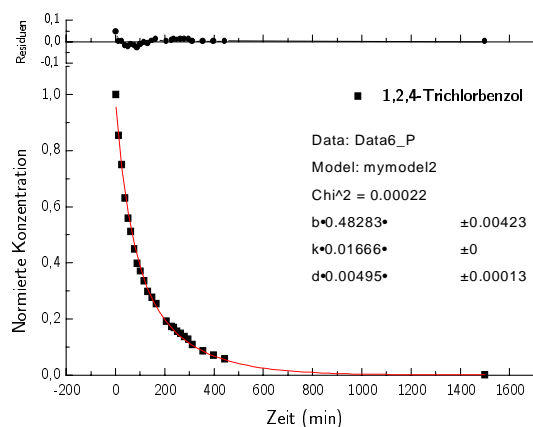


Abklingkurven der Kammerexperimente mit Halogenaromaten

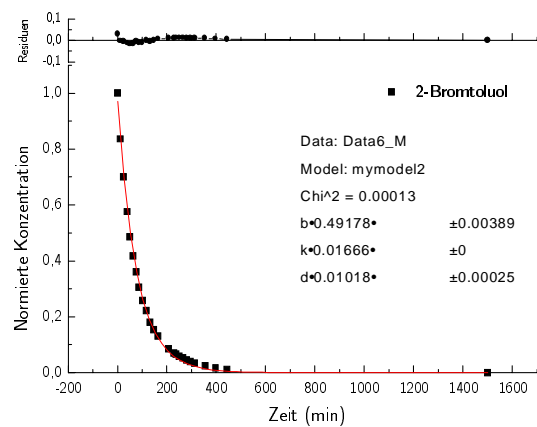
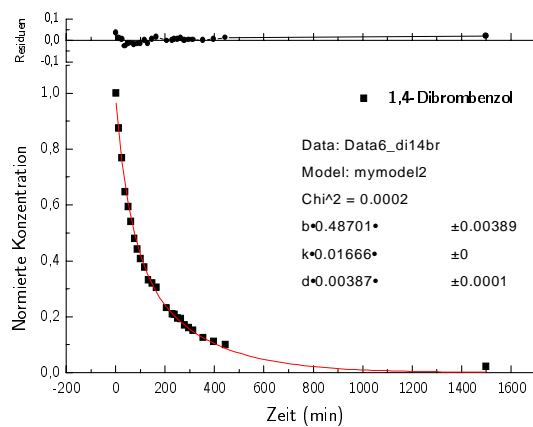
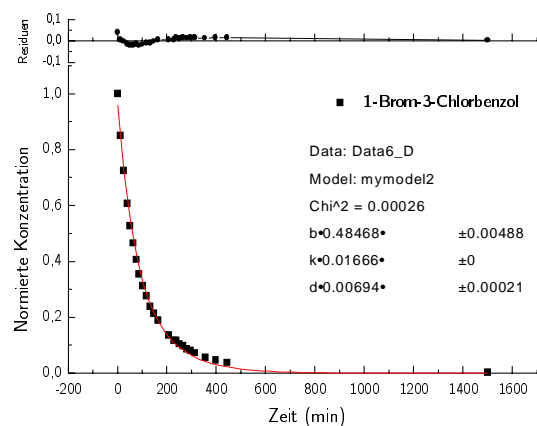
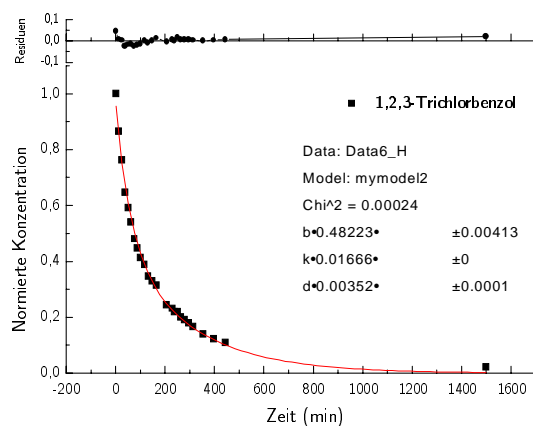
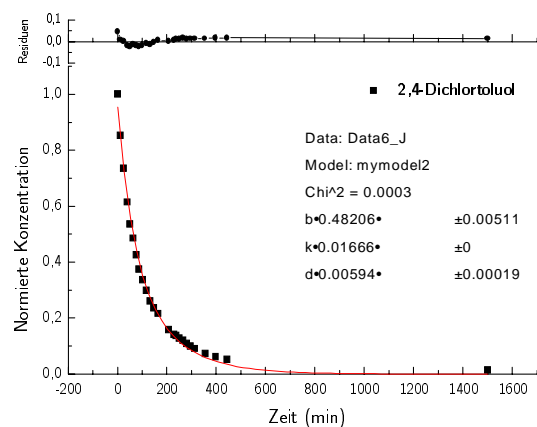
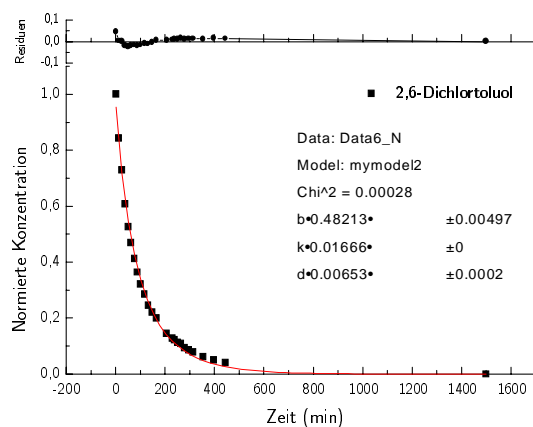


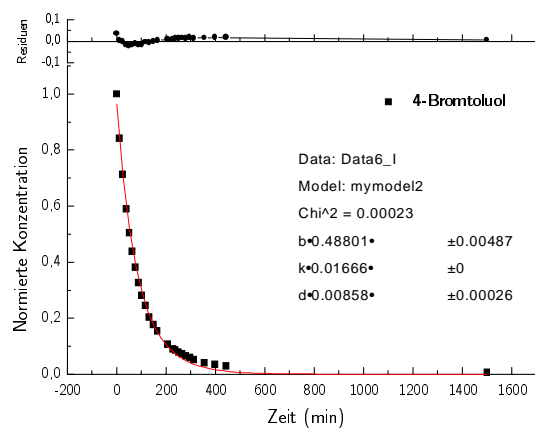
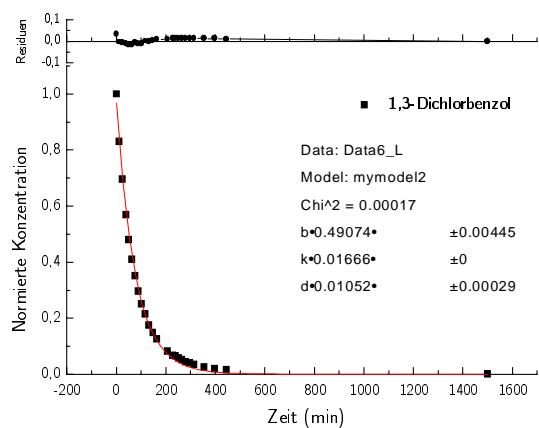
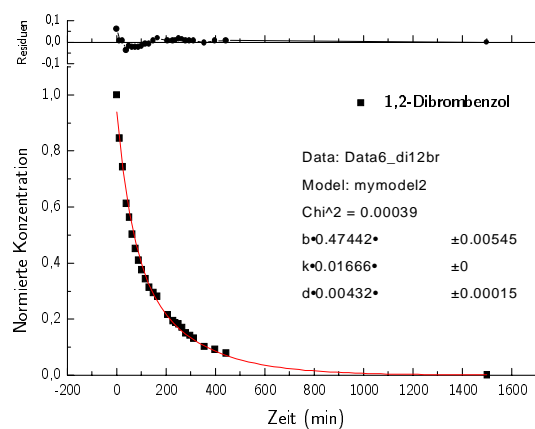
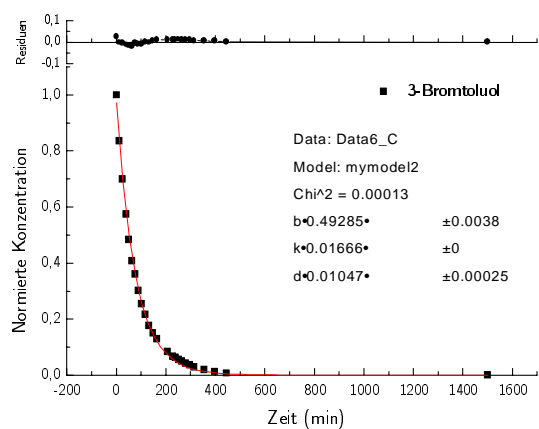
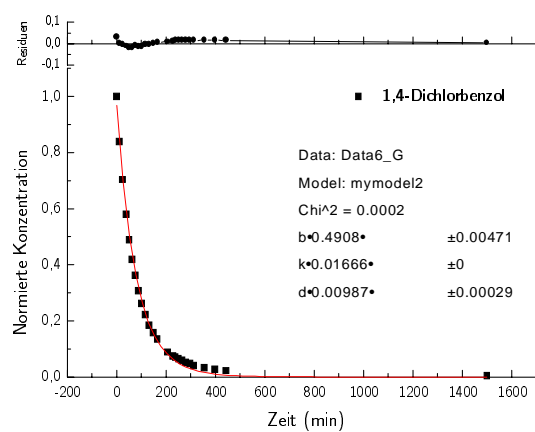
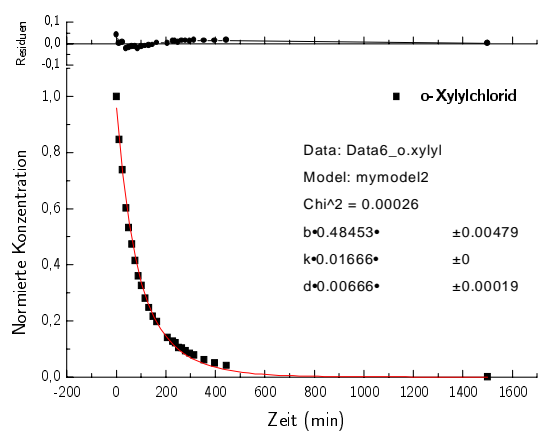
Die 1m³-Glaskammer

Messungen ohne Senke

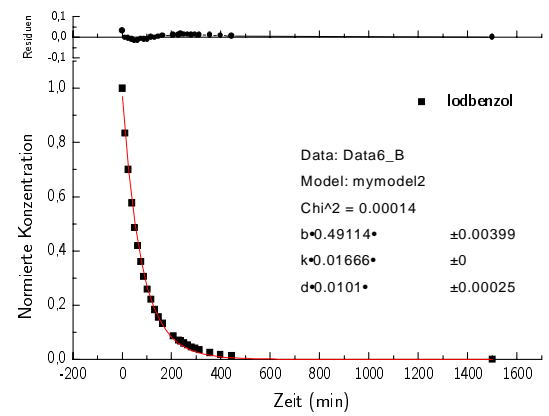
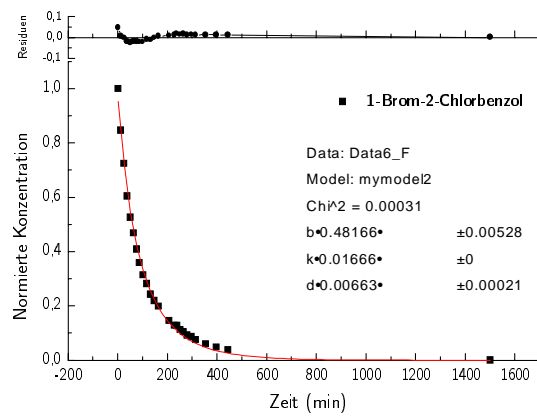


Abklingkurven der Kammerexperimente mit Halogenaromaten

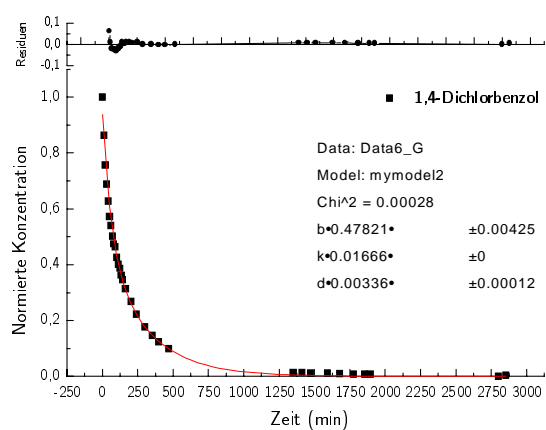
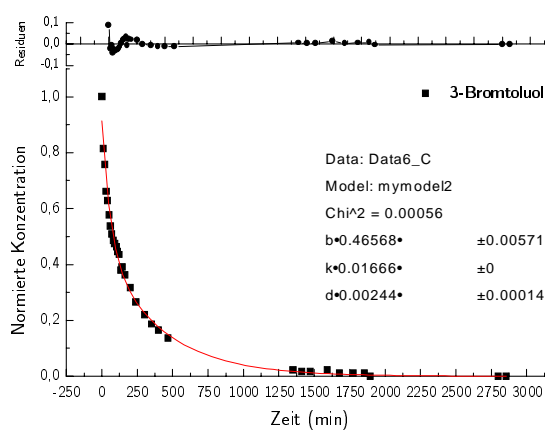
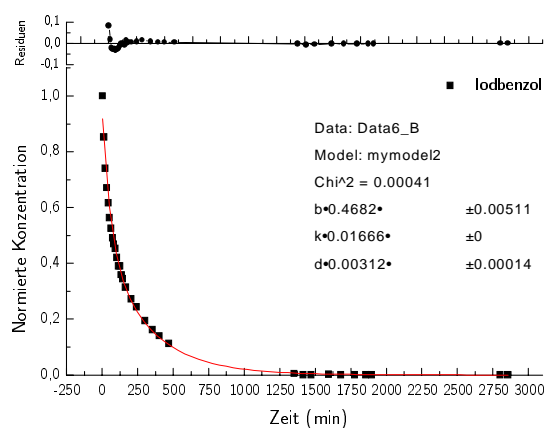
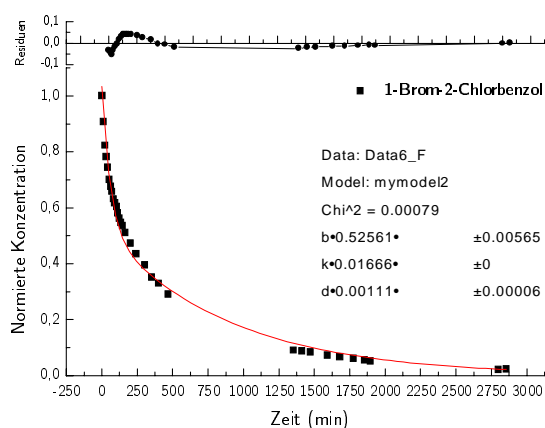
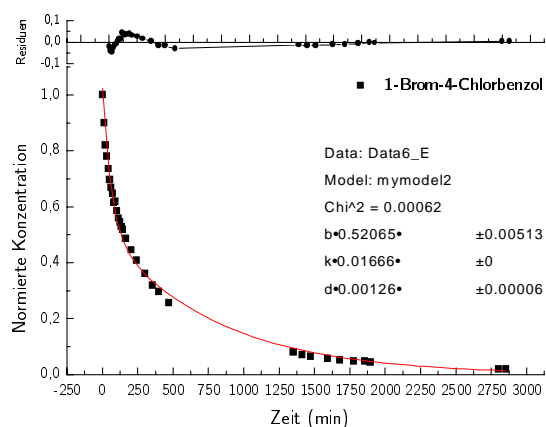
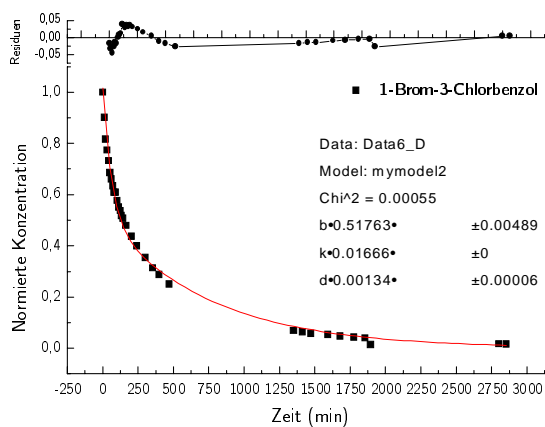




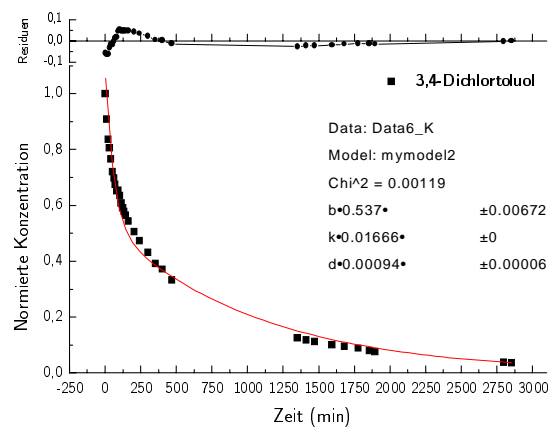
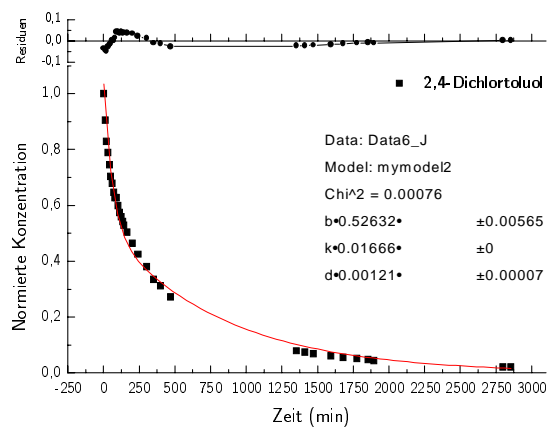
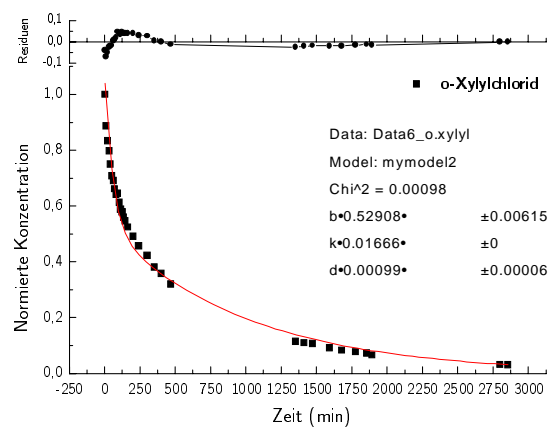
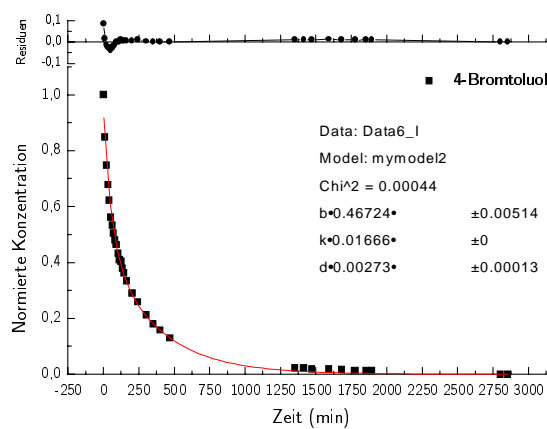
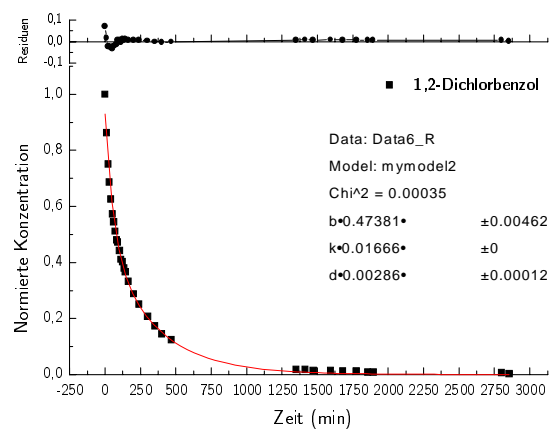
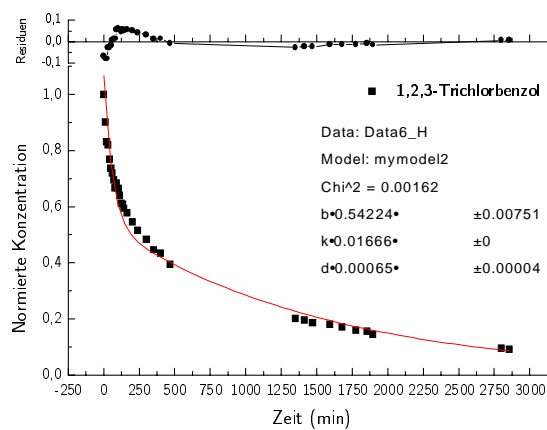
Abklingkurven der Kammerexperimente mit Halogenaromaten

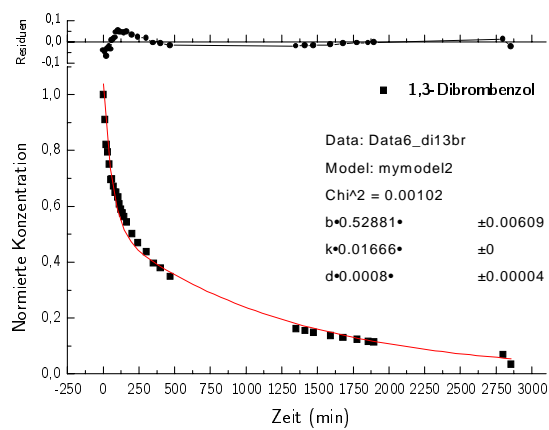
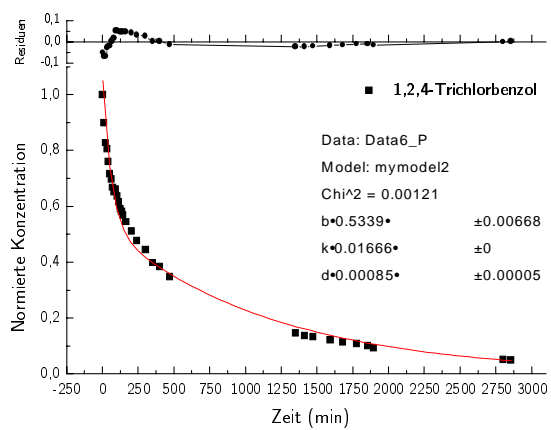
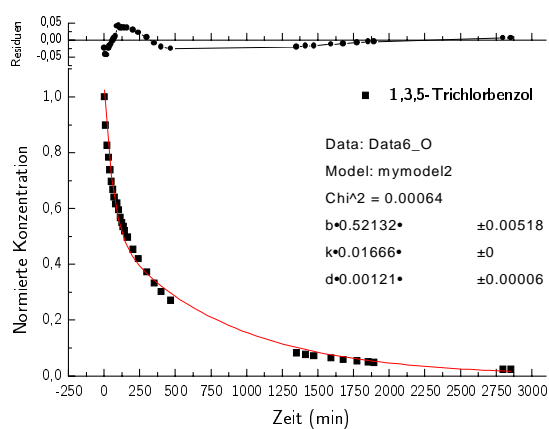
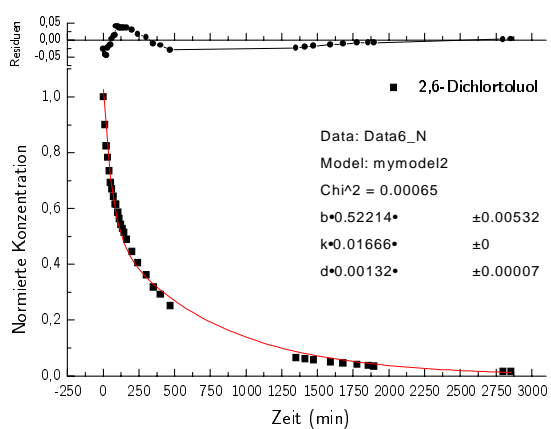
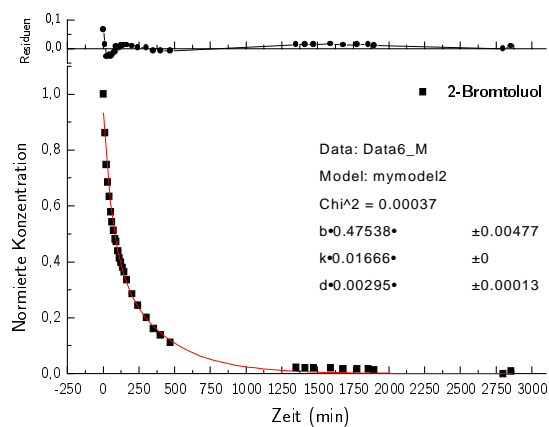
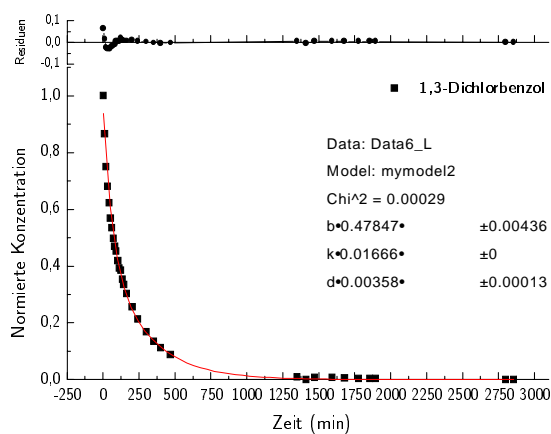


Messungen mit Senke

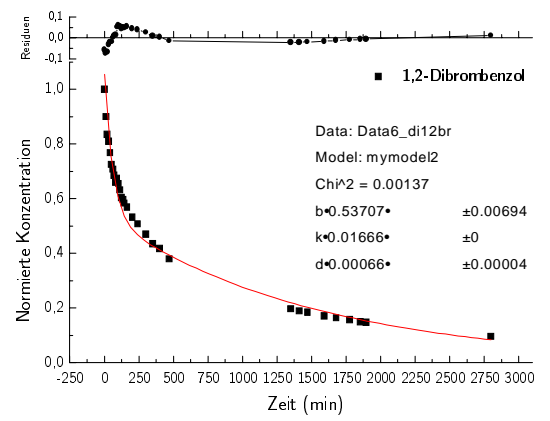
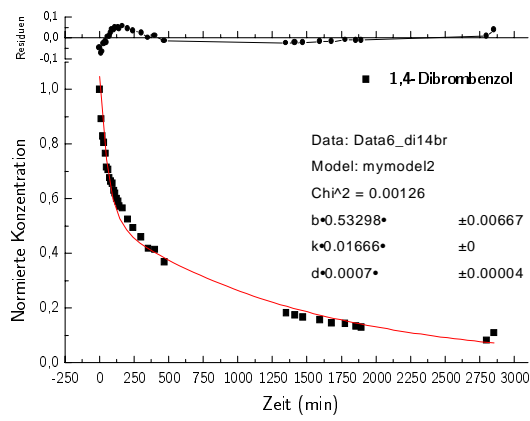


Abklingkurven der Kammerexperimente mit Halogenaromaten



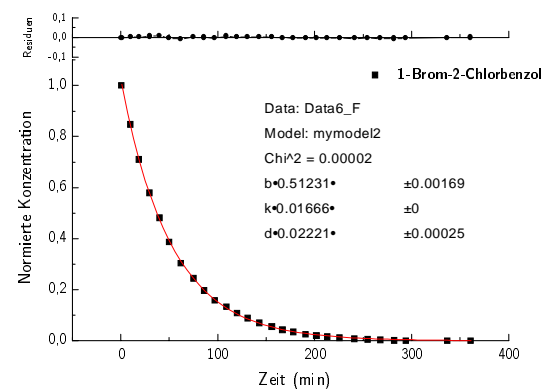
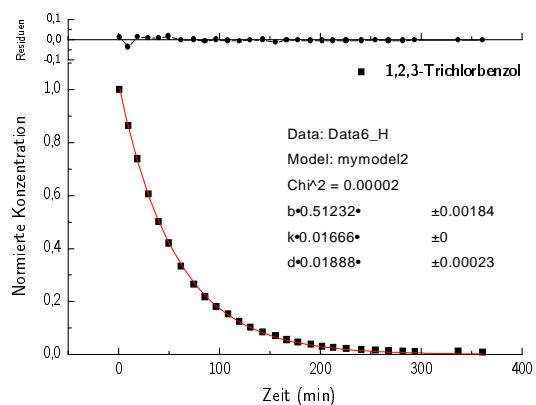
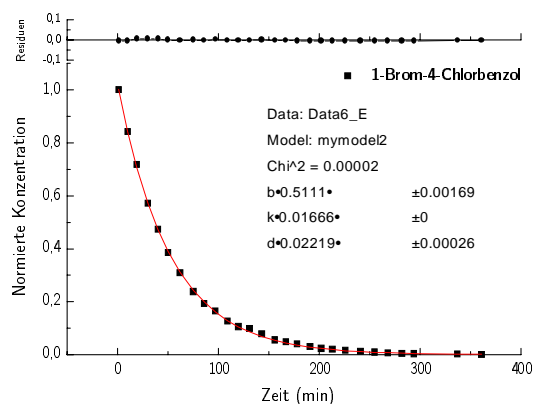
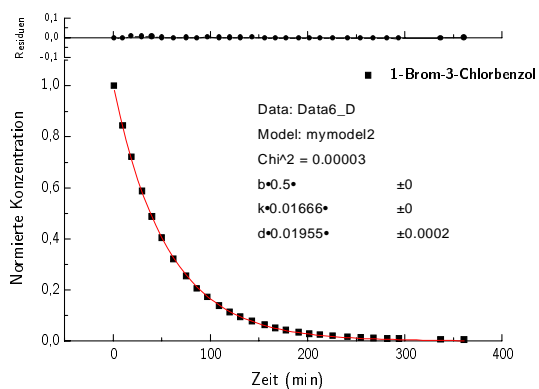
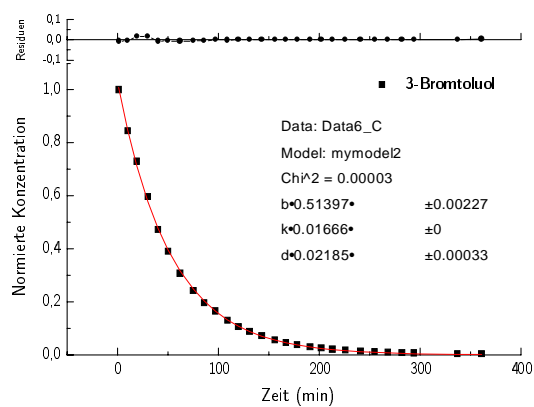
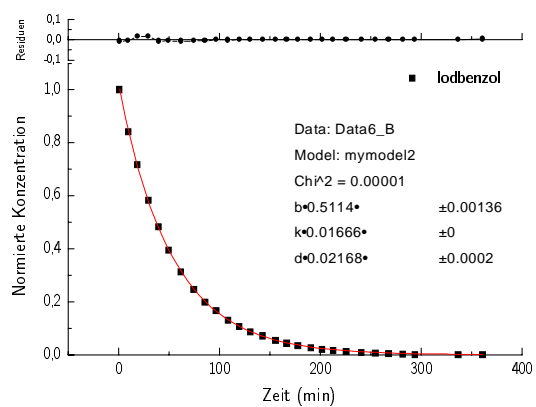


Abklingkurven der Kammerexperimente mit Halogenaromaten

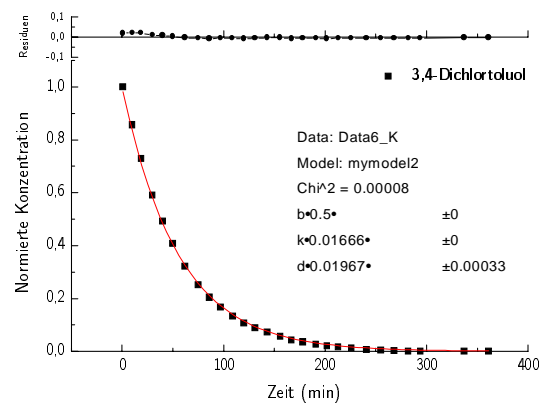
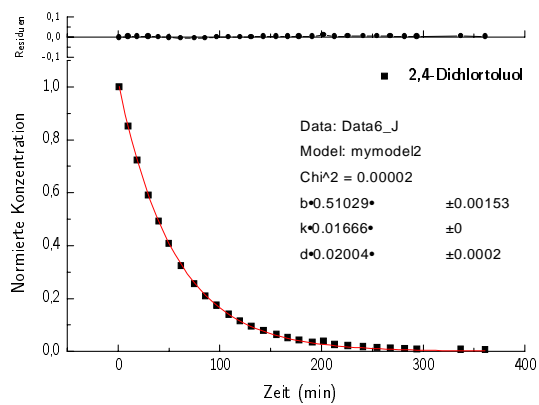
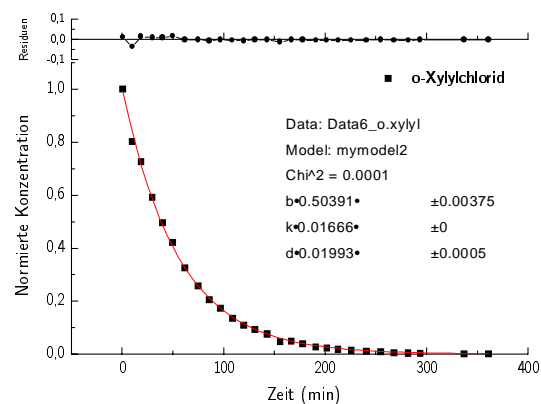
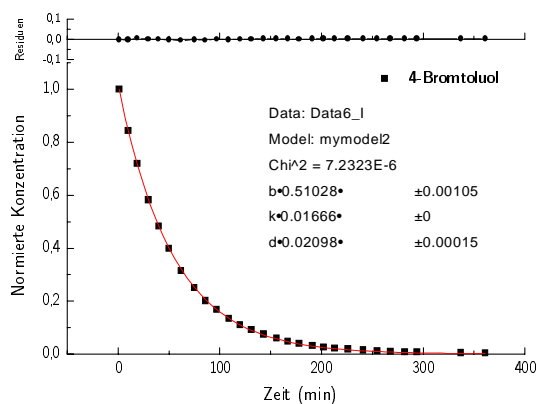
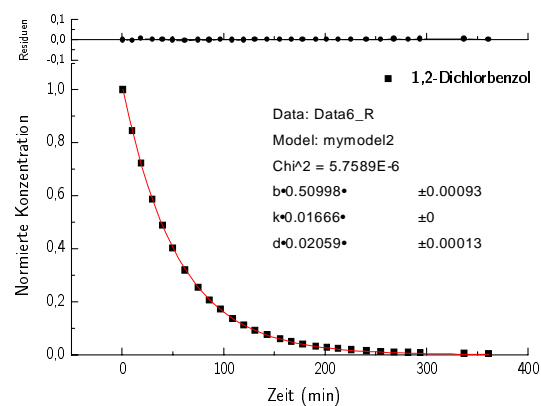
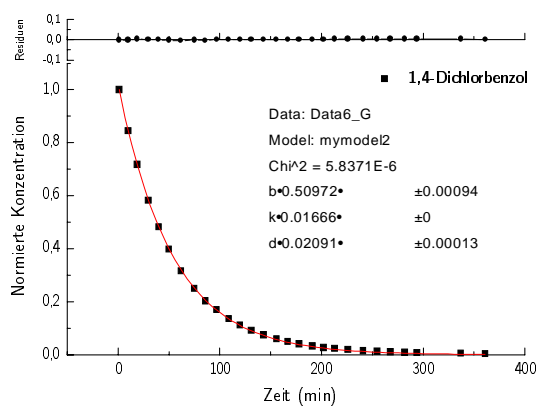


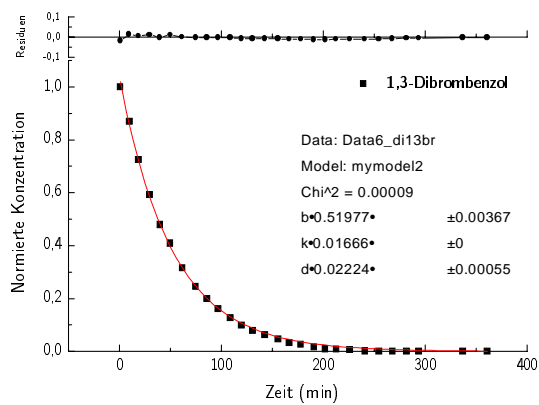
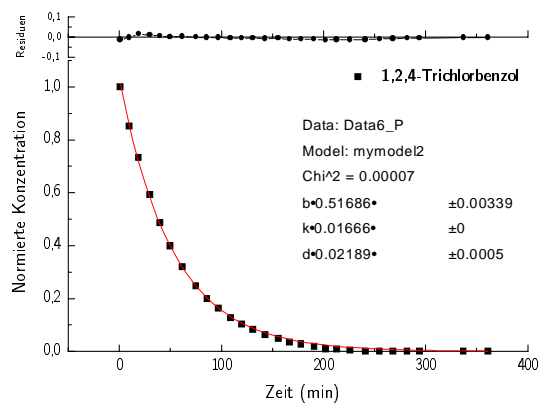
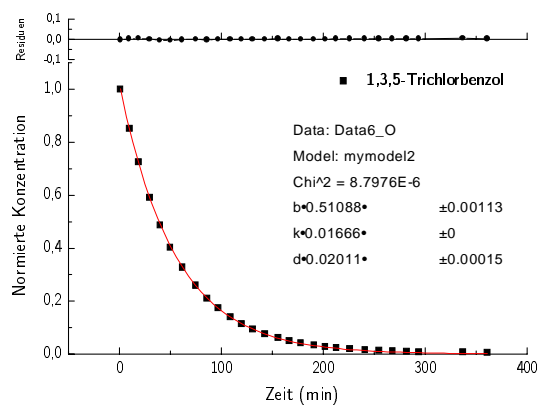
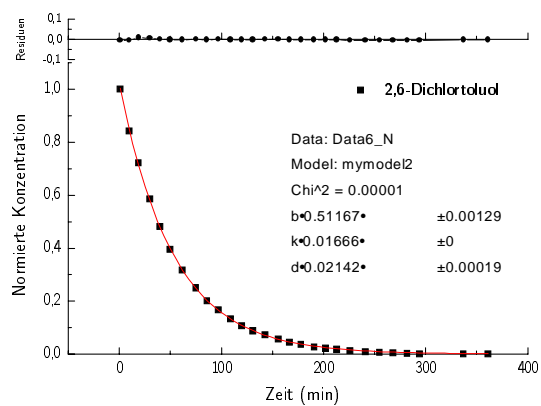
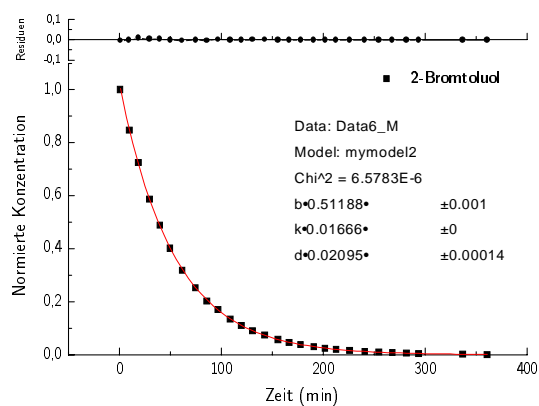
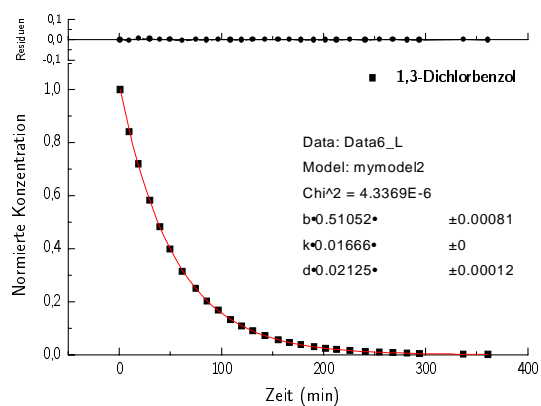
Die 1m³-Edelstahlkammer

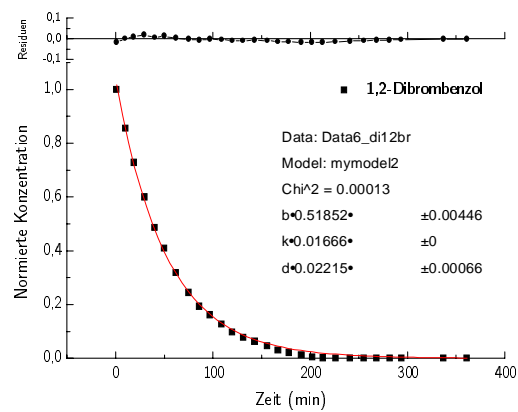
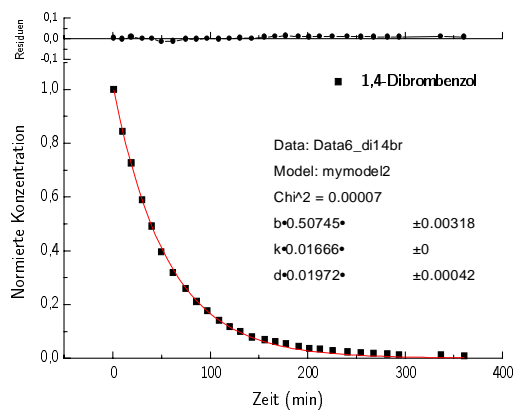
Messungen ohne Senke



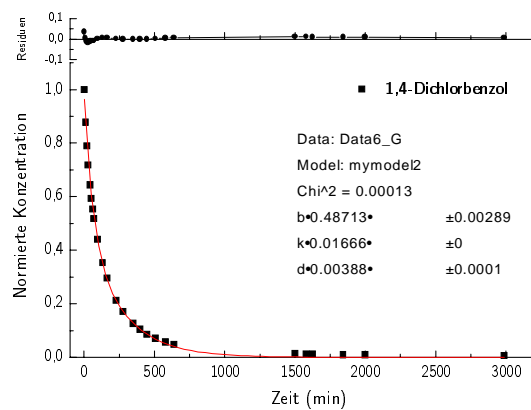
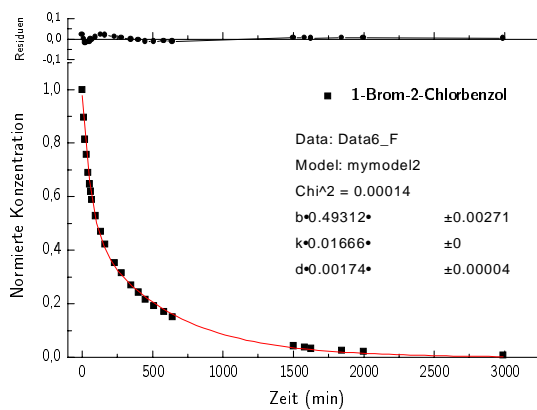
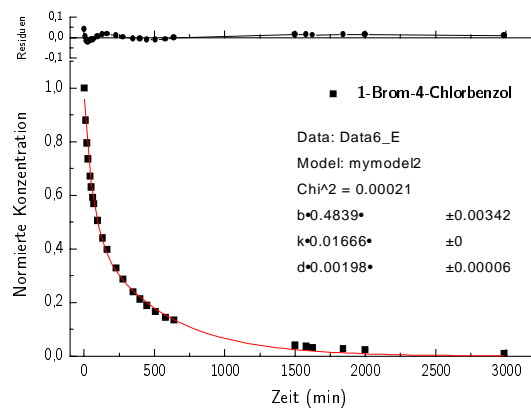
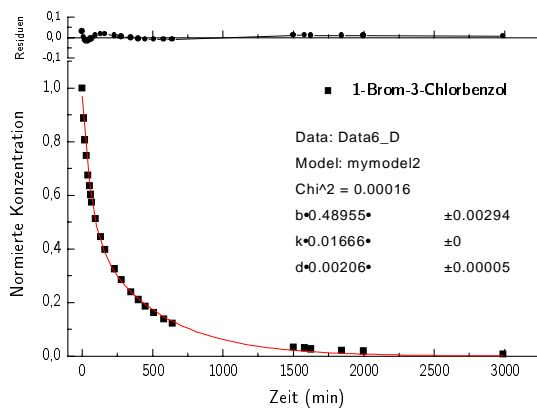
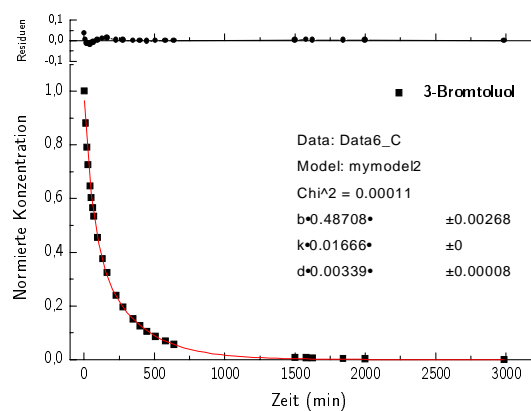
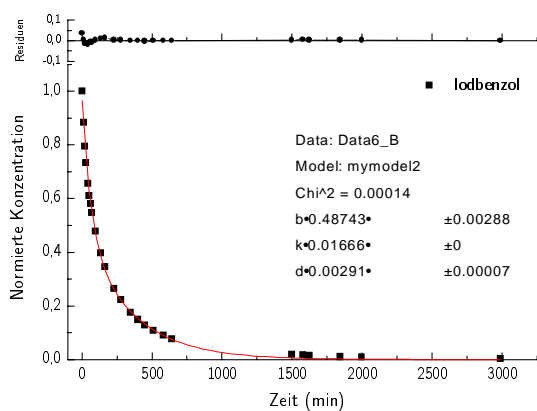
Abklingkurven der Kammerexperimente mit Halogenaromaten



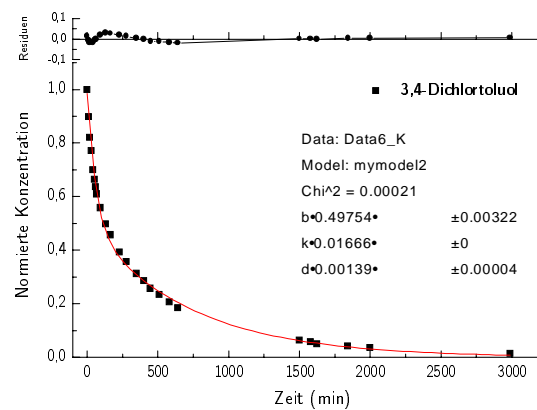
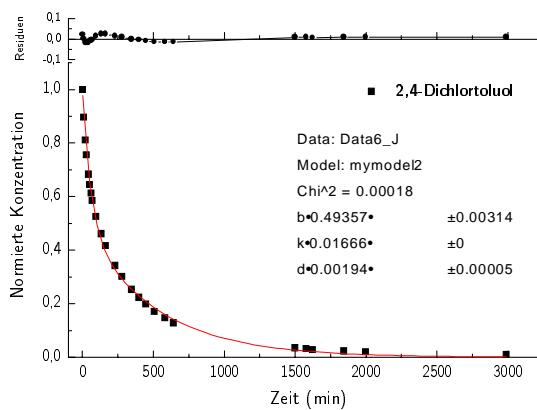
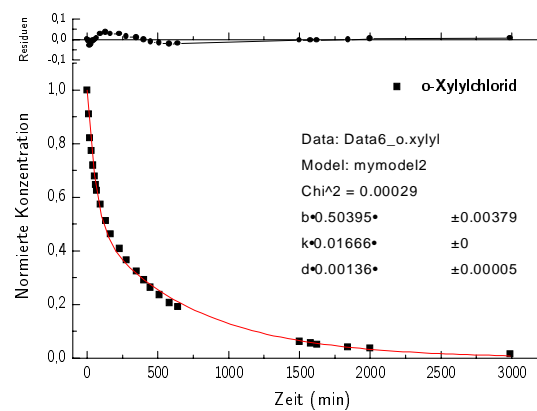
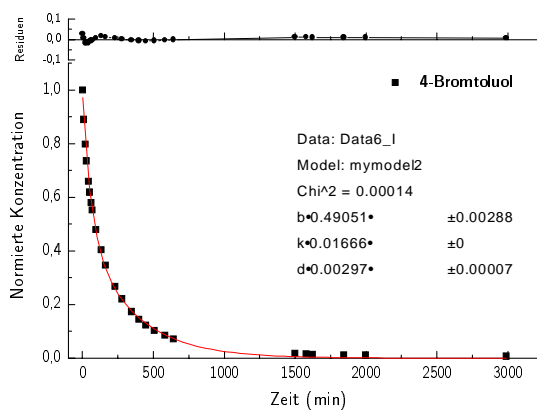
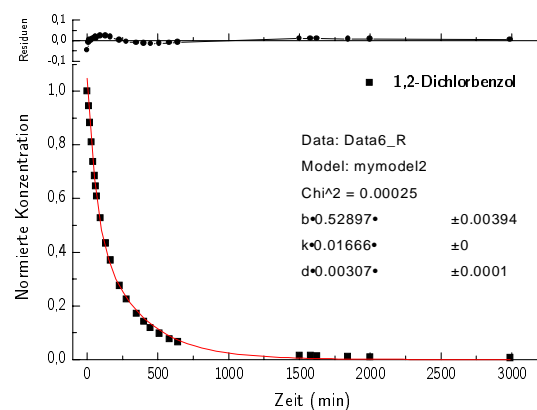
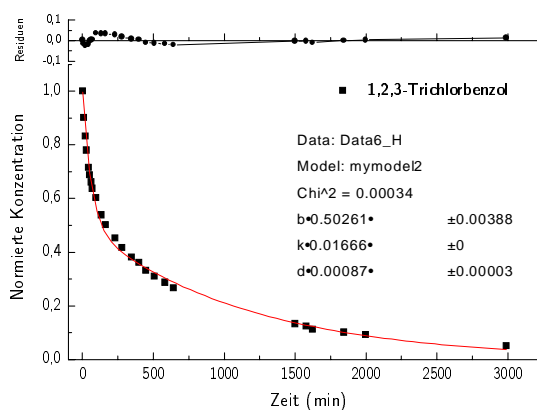


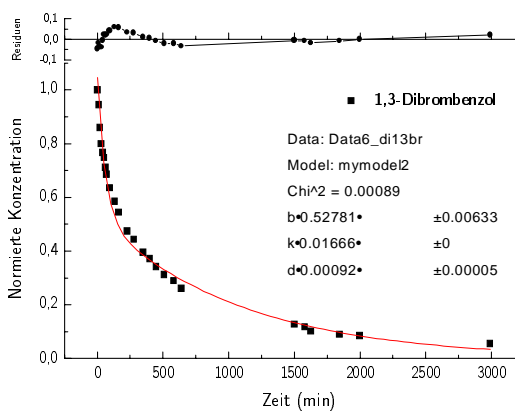
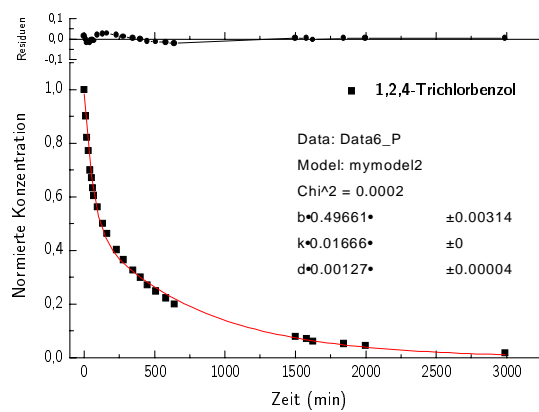
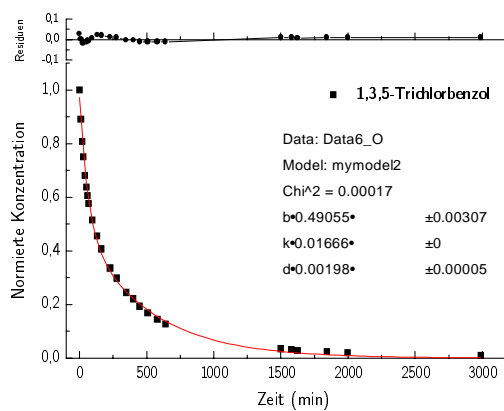
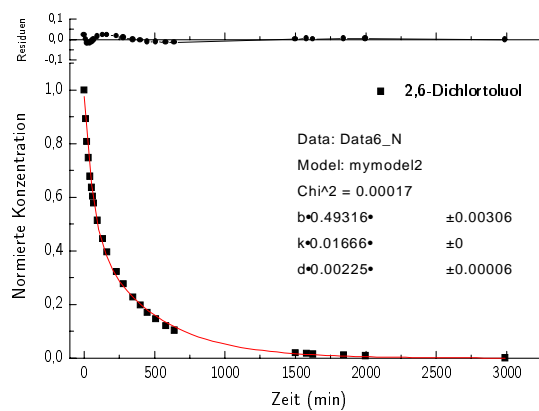
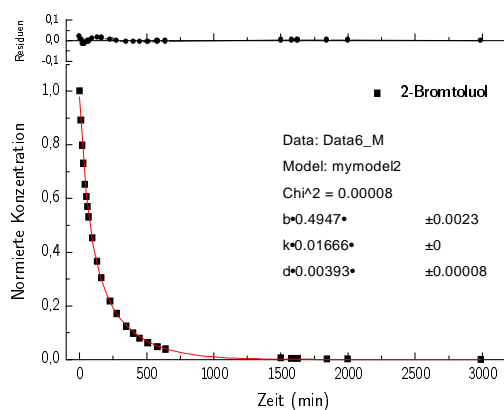
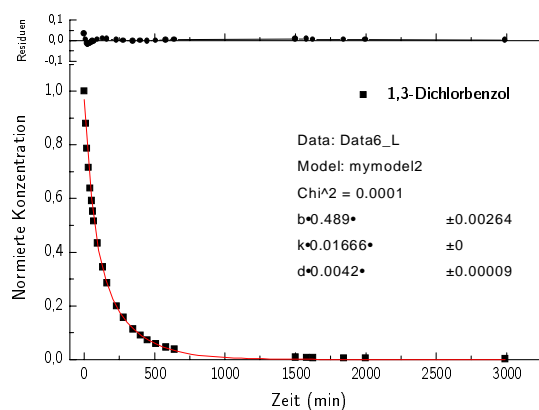


Messungen mit Senke



Abklingkurven der Kammerexperimente mit Halogenaromaten





Abklingkurven der Kammerexperimente mit Halogenaromaten

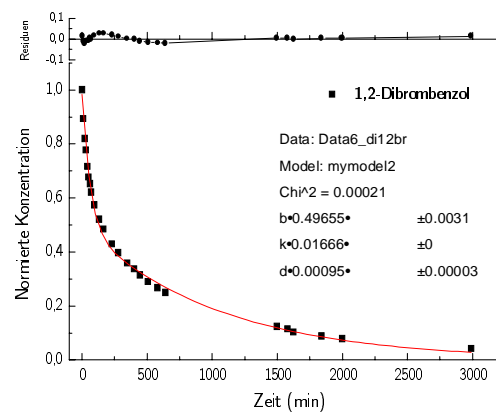
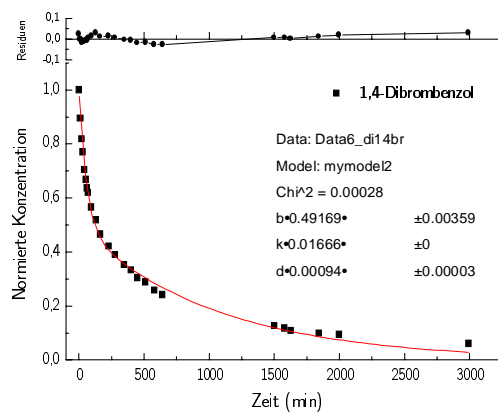


Tabelle 6.1: Standardabweichungen und Mittelwerte der gemessenen Konzentrationen von 25 Kammerblindwerten

Substanz	Mittelwert (n=25)	Standardabweichung
Iodbenzol	-0,432	0,29822
3-Bromtoluol	0,484	0,34117
1-Brom-3-Chlorbenzol	0,732	1,04312
1-Brom-4-Chlorbenzol	0	0
1-Brom-2-Chlorbenzol	0,076	0,22038
1,4-Dichlorbenzol	0,052	0,18285
1,2,3-Trichlorbenzol	0,004	0,02
1,2-Dichlorbenzol	0,112	0,10536
4-Bromtoluol	0,116	0,40894
o-Xylylchlorid	0,036	0,18
2,4-Dichlortoluol	0,224	0,29337
3,4-Dichlortoluol	-0,164	0,20183
1,3-Dichlorbenzol	0,264	0,17767
2-Bromtoluol	-1,052	1,43356
2,6-Dichlortoluol	-0,7	0,50249
1,3,5-Trichlorbenzol	0,02	0,1
1,2,4-Trichlorbenzol	0,524	1,07016
1,3-Dibrombenzol	0	0
1,4-Dibrombenzol	0	0
1,2-Dibrombenzol	0,156	0,78

Tabelle 6.2: Wiederfindungsraten der Gesamtintegrale für die Halogenaromatenmischung

Substanz	Wiederfindungen in Prozent					
	23l-Glask. ohne Senke	23l-Glask. mit Senke	1m ³ -Glask. ohne Senke	1m ³ -Glask. mit Senke	1m ³ -Edelstahlk. ohne Senke	1m ³ -Edelstahlk. mit Senke
Iodbenzol	98,0	99,6	100,4	98,2	100,5	100,7
3-Bromtoluol	96,4	102,4	99,7	100,4	100,6	97,7
1-Brom-3-Chlorbenzol	99,1	107,7	101,8	103,1	105,6	101,2
1-Brom-4-Chlorbenzol	99,1	110,0	101,6	103,8	105,8	103,1
1-Brom-2-Chlorbenzol	100,1	108,7	101,9	103,5	109,1	102,4
1,4-Dichlorbenzol	97,4	71,6	101,5	102,2	100,3	99,4
1,2,3-Trichlorbenzol	103,4	109,7	101,8	99,5	119,0	114,1
1,2-Dichlorbenzol	99,2	102,6	101,9	103,7	101,6	110,8
4-Bromtoluol	98,7	105,9	101,9	103,0	100,0	100,4
o-Xylylchlorid	103,6	100,7	105,1	99,6	125,0	106,0
2,4-Dichlortoluol	103,3	106,7	103,0	104,3	109,2	101,7
3,4-Dichlortoluol	101,4	109,3	101,3	102,3	112,3	105,3
1,3-Dichlorbenzol	98,5	101,7	101,0	101,3	101,0	98,7
2-Bromtoluol	97,6	101,0	101,1	101,5	103,5	100,3
2,6-Dichlortoluol I	94,9	145,4	102,1	104,6	108,7	100,3
1,3,5-Trichlorbenzol	99,8	108,3	102,3	103,9	111,6	101,7
1,2,4-Trichlorbenzol	102,1	108,1	98,4	99,7	114,5	108,0
1,3-Dibrombenzol	—	—	96,8	94,9	118,2	122,2
1,4-Dibrombenzol	102,3	156,5	91,8	97,4	106,2	114,0
1,2-Dibrombenzol	—	—	98,7	96,3	123,7	113,5

Tabelle 6.3: Die $t_{0.3c_0}$ -Werte der dynamischen Kammeruntersuchungen

Substanz	$t_{0.3c_0}$ -Werte in Minuten					
	1m ³ -Edelstahlkammer		1m ³ -Glaskammer		23.5l-Glaskammer	
	mit Senke	ohne Senke	mit Senke	ohne Senke	mit Senke	ohne Senke
Iodbenzol	199	64	178	89	321	76
3-Bromtoluol	180	63	214	866	303	76
1-Brom-3-Chlorbenzol	259	66	377	108	544	81
1-Brom-4-Chlorbenzol	260	63	393	108	493	85
1-Brom-2-Chlorbenzol	301	62	455	107	699	81
1,4-Dichlorbenzol	160	65	176	89	272	78
1,2,3-Trichlorbenzol	540	68	896	174	1234	85
1,2-Dichlorbenzol	210	65	194	91	318	79
4-Bromtoluol	201	65	198	95	342	79
Chlor-o-Xylol	385	66	556	109	731	75
2,4-Dichlortoluol	280	66	417	116	622	83
3,4-Dichlortoluol	371	66	605	124	802	83
1,3-Dichlorbenzol	155	64	167	86	258	78
2-Bromtoluol	166	65	191	89	243	75
2,6-Dichlortoluol	252	65	386	110	486	79
1,3,5-Trichlorbenzol	272	65	402	124	559	82
1,2,4-Trichlorbenzol	400	67	676	130	899	82
1,3-Dibrombenzol	543	65	694	128	—	—
1,4-Dibrombenzol	463	65	791	167	1246	82
1,2-Dibrombenzol	484	65	875	143	—	—